



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE
TURFA E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE
POLUENTES

ANDRÉIA CLAUDINO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química da Universidade Federal de
Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Humberto Jorge José

Co-Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Moreira

Florianópolis

2003

Preparação de Carvão Ativado a partir de Turfa e sua Utilização na Remoção de Poluentes

por

ANDRÉIA CLAUDINO

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Jorge José
Orientador

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira
Co-orientadora

Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
Coordenador do CPGENQ

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Humberto Jorge José (Eng. Química - UFSC)

Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Moreira (Eng. Química - UFSC)

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen (Eng. Química - UFSC)

Dr. Marcos de Freitas Sugaya (CENPES / PETROBRÁS)

Florianópolis, 13 de fevereiro de 2003

AGRADECIMENTOS

Em especial à minha mãe Francisca Tereza Orsi, por todo o seu carinho e dedicação na minha educação e formação.

Ao professor Humberto pelo apoio e orientação no transcorrer deste trabalho e principalmente pela pessoa preocupada e interessada em ajudar seus alunos no crescimento pessoal e profissional.

A Professora Regina pela co-orientação e apoio.

Ao meu namorado Rodrigo pelo incentivo e apoio.

Aos amigos companheiros do LABORE e LDPT: Karine, Isabela, Sílvia, Emerson, Gercino, Ticiane, Douglas, Vivian, Gabriela, e em especial a Luciane e Luciano pela ajuda e apoio.

Aos funcionários Edevilson, Ildo e João pela ajuda e importante apoio.

Aos amigos: Darlan, Renata e Carmem, pelo importante incentivo.

Aos colegas do CPGENQ, pelo companheirismo.

A Firma FLORESTAL S.A. de Araranguá (SC) pelo fornecimento da turfa.

Ao Laboratório LABMASSA pelo empréstimo do espectrofotômetro.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, seus professores e funcionários, pela colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	p.vii
LISTA DE TABELAS	p.ix
RESUMO	p.x
ABSTRACT	p.xi
1 INTRODUÇÃO	p.01
2 OBJETIVOS	p.03
2.1 Objetivos Gerais	p.03
2.2 Objetivos Específicos	p.03
3 REVISÃO DE LITERATURA	p.04
3.1 Turfa	p.04
3.2 Carvão Ativado	p.06
3.2.1 Carvões Ativados	p.06
3.2.2 Produção de Carvão Ativado	p.07
3.2.3 Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativados	p.10
3.2.3.1 Porosidade	p.10
3.2.3.2 Caracterização Textural	p.12
<i>Isotermas de Adsorção</i>	p.14
<i>Modelos de Isotermas</i>	p.17
<i>Distribuição de Tamanho de Poro</i>	p.20
3.2.3.3 Química de Superfície	p.25
3.3 Referências Bibliográficas	p.27

4 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MICRO E MESOPOROSO A PARTIR DE TURFA – EFEITO DA ATIVAÇÃO COM VAPOR D’ÁGUA	p.31
4.1 Resumo	p.31
4.2 Abstract	p.32
4.3 Introdução	p.33
4.4 Materiais e Métodos	p.34
4.4.1 Materiais	p.34
4.4.2 Métodos	p.34
4.4.2.1 Preparação dos Carvões Ativados	p.35
<i>Pirólise</i>	p.35
<i>Ativação</i>	p.35
4.4.2.2 Caracterização Físico-Química dos Carvões	p.38
4.5 Resultados e Discussões	p.39
4.5.1 Caracterização dos Carvões de Turfa Pirolisados	p.39
4.5.2 Caracterização dos Carvões Ativados	p.42
4.5.2.1 Caracterização Textural	p.42
4.5.2.2 Caracterização Química	p.51
4.6 Conclusões	p.54
4.7 Referências Bibliográficas	p.55
5 UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE TURFA NA REMOÇÃO DE FENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA	p.57
5.1 Resumo	p.57
5.2 Abstract	p.58
5.3 Introdução	p.59

5.4 Materiais e Método	p.62
5.4.1 Materiais	p.62
5.4.2 Método	p.62
5.5 Resultados e Discussões	p.63
5.6 Conclusões	p.67
5.7 Referências Bibliográficas	p.68
6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO E ANÁLISE DE RUPTURA PARA A	
ADSORÇÃO DE NO EM CARVÃO ATIVADO	
.....	p.70
6.1 Resumo	p.70
6.2 Abstract	p.71
6.3 Introdução	p.72
6.4 Materiais e Método	p.74
6.4.1 Materiais	p.74
6.4.2 Método	p.74
6.5 Resultados e Discussões	p.75
6.5.1 Análise das Características Físico-Químicas	p.75
6.5.2 Análise das Curvas de Ruptura	p.80
6.6 Conclusões	p.85
6.7 Referências Bibliográficas	p.86
7 CONCLUSÕES GERAIS	p.88
8 SUGESTÕES	p.90

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma	p.11
Figura 3.2: Tipos de microporos segundo o modelo de Kanebo (1992)	p. 12
Figura 3.3: Representação do preenchimento das monocamadas em um sólido poroso	p.13
Figura 3.4: Isotermas pela classificação BET	p. 16
Figura 3.5: Representação do fenômeno de histerese	p.16
Figura 3.6: Tipos de histerese	p.17
Figura 3.7: Desvios da equação DR (a) e desvios devido à difusão ativada (b)	p.25
Figura 4.1: Representação do forno reator tubular utilizado na ativação	p.36
Figura 4.2: Esquema do processo de ativação	p.37
Figura 4.3: Fluxograma de produção dos carvões ativados de turfa	p.38
Figura 4.4: Temperatura de pirólise & área superficial BET das amostras P5, P6, P7, P8 e P9	p.41
Figura 4.5: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K para os carvões C0 e C7	p.42
Figura 4.6: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K para os carvões C23 PK 3-5 e C15	p.43
Figura 4.7: Volume de microporos pelo método DR para os carvões ativados PK 3-5, C15, C7, C23 e C0	p.44
Figura 4.8: Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para os carvões C7, C23 e C0	p.45

Figura 4.9: Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para os carvões ativados C15 e PK 3-5	p.45
Figura 4.10: Distribuição do tamanho de poros pelo método HK para os carvões C7, C23 e C0	p.46
Figura 4.11: Distribuição do tamanho de poros pelo método HK para os carvões ativados C15 e PK 3-5	p.47
Figura 4.12: Espectro dos constituintes das amostras (a) TB, (b) C15 e (c) PK 3-.....	p.49
Figura 4.13: Fotografias da superfície das amostras (a) TB, (b) C15 e (c) PK 3-5	p.50
Figura 5.1: Isotermas de adsorção de fenol em solução aquosa sobre os carvões ativados C0, C7, C15, C23 e PK 3-5 linearizadas segundo o modelo de Freundlich (F)	p.64
Figura 6.1: Esquema do aparato experimental para as medidas das curvas de ruptura	p.75
Figura 6.2: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K para os carvões C15, PK 3-5 e C0	p.76
Figura 6.3: Volume de microporos pelo método DR para os carvões C15, PK 3-5 e C0	p.77
Figura 6.4: Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para os carvões ativados C15 e PK 3-5	p.78
Figura 6.5: Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para o carvão C0 ..	p.78
Figura 6.6: Curvas de ruptura para o carvão C0	p.81
Figura 6.7: Curvas de ruptura para o carvão ativado C15	p.81
Figura 6.8: Curvas de ruptura para o carvão ativado PK 3-5	p.82
Figura 6.9: Curvas de equilíbrio ajustadas pelo método Linear para os carvões PK 3-5, C15 e C0	p.83

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Regiões brasileiras com maior quantidade de turfa	p.05
Tabela 3.2: Classificação de poros segundo a IUPAC	p.11
Tabela 4.1: Tabela referente a análise imediata e características físico-químicas das amostras TB, P5, P6, P7, P8 e P9	p.40
Tabela 4.2: Parâmetros da caracterização textural	p.48
Tabela 4.3: Tabela referente à análise imediata e características físico-químicas dos carvões ativados C0, C7, C15, C23 e PK 3-5	p.51
Tabela 4.4: Tabela referente à química superficial das amostras de carvão ativado ..	p.52
Tabela 4.5 Análise semiquantitativa por MEV dos carvões TB, C0, C15, e PK 3-5	p. 53
Tabela 5.1: Parâmetros de equilíbrio segundo Freundlich sobre C0, C7, C15, C23 e PK 3-5	p. 65
Tabela 5.2: Características dos carvões C0, C7, C15, C23 e PK 3-5, responsáveis pela eficiência na remoção de fenol em solução aquosa	p. 65
Tabela 6.1: Caracterização físico-química dos carvões ativados C15, PK 3-5 e C0 ..	p.79
Tabela 6.2: Análise semiquantitativa por MEV dos carvões TB, C0, C15 e PK 3-5 .	p.80
Tabela 6.3: Parâmetros de equilíbrio segundo o modelo Linear para os carvões ativados C0, C15 e PK 3-5	p.84

RESUMO

Carvões ativados são empregados industrialmente para o tratamento de águas, efluentes líquidos e gases de exaustão. Diversos materiais carbonáceos podem ser utilizados na produção de carvão ativado. No presente trabalho foram preparados carvões ativados com vapor d'água tendo como precursor uma turfa da região de Araranguá (SC) avaliando-se suas características texturais e químicas. A amostra de turfa ativada a 15% de conversão, C15, apresentou área superficial de aproximadamente $700 \text{ m}^2/\text{g}$ e volume de microporos de $0,321 \text{ cm}^3/\text{g}$, da mesma ordem de grandeza que carvões ativados comerciais como o Norit PK 3-5. Com o propósito de demonstrar sua utilização como adsorvente, foram realizados testes de adsorção para remoção de fenol em solução aquosa e de NO em fase gasosa. A capacidade de adsorção de fenol em solução aquosa foi de $76,6 \text{ mg/g}$ para o carvão ativado C15 enquanto o Norit PK 3-5 apresentou uma capacidade de adsorção de $40,3 \text{ mg/g}$. Os carvões ativados também adsorveram NO. O equilíbrio de adsorção de NO foi descrito com um modelo linear. A capacidade de adsorção K a temperatura de 318K foi de $0,0226$; $0,0106$ e $0,0021 \text{ L/g}$ para os carvões PK 3-5, C15 e C0 respectivamente. O Norit PK 3-5 apresentou maior capacidade de adsorção devido a maior concentração de grupos oxigenados em sua superfície. Devido ao baixo custo do processo e aplicabilidade da turfa, abundante e pouco utilizada em Santa Catarina, espera-se que este trabalho seja uma contribuição à sua utilização na preparação de carvões ativados para remoção de poluentes.

ABSTRACT

Activated carbons are used in the treatment of water, liquid effluents and exhaustion gases. Many carbonaceous materials can be used for the production of activated carbons. In this work, a number of activated carbons from Araranguá peat (SC) were produced and analyzed considering chemical and textural characteristics. Samples of peat activated with steam, at 15% conversion (C15) presented superior surface area and micro porous volume compared with commercial activated carbon (Norit PK 3-5). Adsorption tests have also been conducted revealing an efficient removal of NO and phenol from aqueous solutions. The phenol adsorption capacity was 76,6 mg/g for the C15 activated carbon, while the Norit PK 3-5 it was only 40,3 mg/g. The activated carbons as well adsorption NO. The adsorption of NO on carbons C0, C15 and PK 3-5 was investigated using the breakthrough curve method. The equilibrium adsorption of NO was linearly. The adsorption capacity K at the temperature of 318K was 0.0226, 0.0106 and 0.0021 L/g for the carbons PK 3-5, C15 e C0, respectively. The Norit PK 3-5 presented a higher adsorption capacity because of the higher concentration of oxygen groups in this surface. Considering its low cost and abundance, it is possible to use the peat from Santa Catarina to remove pollutants from industrial steams.

1 INTRODUÇÃO

Anualmente, cerca de 400.000 toneladas de carvão ativado são produzidas ao redor do mundo a partir de aproximadamente um milhão de toneladas de precursores diversos. São aproximadamente 150 companhias produtoras de carvão ativado, entre as maiores estão Calgon, Norit, Nuchar, Westvaco e Chemivron [1].

Para que a produção de carvão ativado no Brasil se torne expressiva, é preciso otimizar a utilização os diversos precursores carbonáceos existentes no país e desenvolver melhor tecnologia necessária.

As propriedades do carvão de turfa podem ser alteradas durante a sua produção, de acordo com a aplicação desejada [2]. A turfa poderá vir a ser utilizada como fonte de energia, havendo ainda outros usos possíveis. Dentre os recursos mais significativos da região sul do país, ela é talvez o menos conhecido, embora possua, um expressivo potencial econômico, face às grandes reservas existentes [3].

O uso do carvão ativado como adsorvente de poluentes líquidos e gasosos é decorrente de suas propriedades texturais e natureza química de sua superfície, responsáveis por sua grande capacidade de adsorção.

Muitos processos industriais deixam na água um grande percentual de compostos orgânicos poluidores. O crescimento desordenado das grandes cidades e centros industriais têm levado a concentração de substâncias tóxicas a níveis inaceitáveis, pondo em perigo a saúde e a vida dos seres humanos [4].

Os fenóis são introduzidos nas águas dos rios através das emissões de efluentes industriais tais como os de papel e celulose, refino de petróleo, petroquímica,

siderúrgica, e plásticos. Devido a sua alta volatilidade e solubilidade em água, os fenóis conferem problemas de gosto e odor em águas potáveis mesmo a níveis de uma parte por bilhão [5]. A ação do fenol no organismo pode ser local e geral. A local é cáustica. Sobre a pele e mucosas esta ação é extremamente deletéria. A ação geral por ingestão provoca violenta gastroenterite com dores, vômitos e diarreias. Sua ação sobre o sistema nervoso causa cefaléias, vertigens, fraqueza muscular, convulsão e coma. Concentração acima de 1 grama pode ser fatal [6]. Recentemente foi estudado o nível de contaminação por fenol na bacia hidrográfica do meio oeste catarinense. Também foi estudada a capacidade de adsorção de fenol em solução aquosa sobre dois adsorventes de carvão mineral. Os resultados demonstraram índices elevados de fenol nestas águas, bem como a boa capacidade dos adsorventes na adsorção de fenol em solução aquosa [7].

Dentre os poluentes atmosféricos estão os óxidos de nitrogênio (NO_x), onde 95% se apresenta como monóxido de nitrogênio NO [8]. Um importante desafio para o controle da emissão da poluição atmosférica consiste na eliminação de óxidos de nitrogênio, pois estes óxidos são nocivos ao meio-ambiente, contribuindo para a formação da chuva ácida e poluição fotoquímica do ar [9]. Recentemente foi estudada a reação de redução do NO em N_2 e CO_2 utilizando coque como redutor. Os resultados mostraram que os carvões apresentaram potencial de utilização para a reação estudada [10].

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

O presente trabalho teve por objetivo a obtenção de carvões ativados a partir de turfa, com características texturais e químicas, comparáveis à dos carvões ativados comerciais especialmente no que se refere à adsorção de poluentes líquidos e gasosos.

2.2 Objetivos Específicos

Preparar carvões ativados tendo a turfa da região de Araranguá (SC), da Firma FLORESTAL S.A., como precursor. Foi estudada a evolução da estrutura micro e mesoporosa e a variação das características químicas em função do processo de ativação. Dois casos foram estudados:

- 1) Remoção de fenol em solução aquosa.
- 2) Adsorção de monóxido de nitrogênio (NO).

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Turfa

A turfa é considerada como um primeiro estágio na formação do carvão mineral. O processo se inicia com a decomposição de árvores e várias espécies de plantas em ambientes lodosos e pantanosos. A vegetação em contato com a água destes ambientes é lentamente oxidada por microorganismos formando então a turfa. Este é um estágio bioquímico de metamorfose que ocorre normalmente entre 2 e 5m de profundidade. A composição da turfa formada depende de fatores como a natureza da vegetação, o clima regional, a acidez da água e o grau de metamorfose. Os próximos estágios da formação do carvão mineral, decorrentes da transformação da turfa são: linhito; sub-betuminoso; betuminoso e antracito [11].

De acordo com seu poder calorífico e teor de cinzas, ambos calculados em base seca, as turfas são classificadas como *energéticas* (próprias para a produção de energia), *carbonizadas* (adequadas para uso como material redutor) e *agrícolas* (como fonte de matéria orgânica).

As turfas energéticas se caracterizam por apresentarem um poder calorífico maior que 3.500 Kcal/kg e teor de cinzas menor que 20%. As turfas carbonizadas são caracterizadas por seu elevado grau de decomposição e baixo teor de cinzas, ideais para o processo de obtenção do carvão ativado. Por sua vez, as turfas agrícolas são aquelas caracterizadas por um grau de decomposição menor e por um teor de cinzas maior que 20% [12].

Existem depósitos de turfa em todo o território nacional (Tabela 3.1). O potencial brasileiro é estimado em mais de 500 milhões de toneladas equivalentes de petróleo, o que representa o dobro das nossas reservas de gás natural e aproximadamente 70% das nossas reservas petrolíferas [3].

Tabela 3.1: Regiões brasileiras com maior quantidade de turfa.

Regiões Brasileiras	Quantidade de turfa em toneladas
Amazônica	6 bilhões
Sul	500 milhões
Nordeste	42 milhões

As reais condições que envolvem o uso da turfa nacional como material energético ou adsorvente ainda são alvos de estudos iniciais no Brasil. Na Rússia, tanto para energia elétrica como para aquecimento residencial, existe uma cultura de utilização da turfa de mais de 150 anos. Nos Estados Unidos 90% da turfa é utilizada para fins agrícolas.

No Brasil, o início da exploração e do emprego da turfa ocorreu no Estado de Sergipe onde era queimada nas usinas de farinha. No Estado de São Paulo, a Companhia Energética de São Paulo (CESP) também usou esse material como substituto para a madeira. Em Santa Catarina, inúmeras olarias e cerâmicas utilizam a turfa como fonte de energia. A Cerâmica Criciúma Sociedade Anônima (CECRISA) utiliza-a como fonte de energia, substituindo a madeira [3].

O carvão fóssil tem características extremamente variadas, principalmente os teores de enxofre e cinzas, os quais não são desejáveis por implicarem em uma série de

problemas ambientais. Na Europa e nos Estados Unidos consegue-se um carvão com baixo teor de cinzas, inferior a 5%. No Brasil, cujas reservas de carvão situam-se principalmente nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, em diversas minas o carvão apresenta teores de cinzas superiores a 40% [13].

3.2 Carvão Ativado

3.2.1 Carvões Ativados

Carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidade [14].

Quase todos os materiais que possuem um alto teor de carbono podem ser ativados. Os precursores utilizados são cascas de coco, de arroz, de nozes, carvões minerais (antracita, betuminoso, linhito), madeiras, turfas, resíduos de petróleo, ossos de animais, caroços de pêssego, de damasco, de amêndoa, de ameixa, de azeitona e grão de café, entre outros materiais carbonáceos.

A maior parte dos materiais carbonáceos possui um certo grau de porosidade, com área superficial variando entre 10 e 15 m²/g. No decorrer da ativação a área superficial aumenta com a oxidação dos átomos de carbono. Após a ativação, o carvão pode apresentar área superficial acima de 800 m²/g [14].

Todos os carvões ativados contêm micro, meso e macroporos em sua estrutura, mas a proporção relativa varia consideravelmente de acordo com o precursor e processo de fabricação utilizado.

As aplicações dos carvões ativados são inúmeras, podendo-se citar a purificação de águas residuais, industriais [15], a redução direta de gases poluentes como o monóxido de carbono e a suportação de catalisadores para reações gás-sólido [16].

3.2.2 Produção de Carvão Ativado

Carvões ativados são obtidos através de duas etapas básicas: a carbonização pela pirólise do precursor e a ativação propriamente dita.

O desempenho do carvão ativado é relacionado com suas características químicas e estrutura porosa. Embora as condições de processamento do carvão ativado possam ter alguma influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são determinadas principalmente pela natureza do material precursor. Também a produtividade e facilidade de ativação dependem fortemente do material precursor [17].

A *carbonização* consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte a temperatura superior a 473K. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 e CH_4), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e natureza da matéria prima.

Dadas condições do material de origem e a sua composição atual, existe uma forte analogia entre a pirólise da turfa e da madeira, desde as condições de temperatura até a natureza dos produtos obtidos. Na pirólise de turfa a baixas temperaturas, especialmente a 473K–523K, há o rompimento de grupos carboxílicos, hemicelulose e ácidos húmicos e, no geral, em torno de 573K–585K, ocorre quebra na estrutura de carboidratos, com produção de gases contendo principalmente água e dióxido de carbono, pequena quantidade de ácido acético, amônia e monóxido de carbono [2].

A *ativação*, processo subsequente a pirólise, consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área superficial. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação o controle das características básicas do material (distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, resistência mecânica etc.) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica. Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação química ou física [17].

Ativação química – A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico; hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado com posterior carbonização a temperaturas superiores a 673K. Em seguida o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do ZnCl_2 e neutralização no caso do H_3PO_4), expondo a estrutura porosa do carvão ativado [18].

Ativação física – A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O e CO_2 ou mistura de ambos). Experimentos com grafite mostram que a velocidade de reação do vapor d'água é oito

vezes maior que a do CO_2 [17]. Ambos os gases comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 1073K a 1273K. As principais reações (endotérmicas) que se processam simultaneamente na ativação física são:



O grau de carbonização e ativação é caracterizado pelo “Grau de Conversão” (GC), dado em termos de porcentagem pela equação 3.4.

$$GC = \frac{m_0 - m}{m_0} \cdot 100 \quad (3.4)$$

Onde m_0 e m são as massas inicial e final respectivamente.

Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes. A energia para o processo de ativação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta dependendo do tipo de forno empregado [17].

Para o processo de ativação física, são utilizados, geralmente, como oxidantes, vapor d’água e CO_2 . As reações gás-sólido envolvidas no processo são descritas através das seguintes etapas:

1. Difusão do reagente para a superfície externa do sólido;
2. Difusão do reagente pelos poros internos do sólido;
3. Adsorção do reagente pela superfície interna do sólido;
4. Reação na superfície do sólido;
5. Dessorção dos produtos da superfície interna do sólido;
6. Difusão dos produtos pelos poros internos do sólido;
7. Difusão dos produtos da superfície externa do sólido.

3.2.3 Propriedades Físico-Químicas dos Carvões Ativados

3.2.3.1 Porosidade

A porosidade dos carvões ativados é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação porosa assim resumida:

Quanto à forma: Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, conforme é representado na Figura 3.1. Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte.

Quanto à dimensão dos poros: Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC, propõe a seguinte classificação de poros como apresentada na Tabela 3.2.

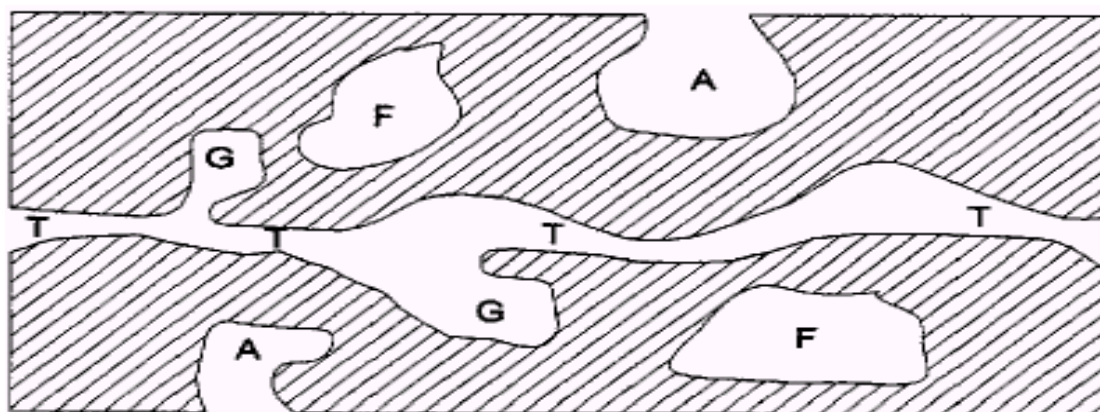


Figura 3.1: Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola [19].

Tabela 3.2: Classificação de poros segundo a IUPAC [19]

Tipo de poro	Diâmetro médio	Função Principal
Microporos	$\theta_m < 2 \text{ nm}$	Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns.
Mesoporos	$2 \text{ nm} < \theta_m < 50 \text{ nm}$	São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos.
Macroporos	$\theta_m > 50 \text{ nm}$	São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas.

Em relação ao tipo de poros, Kanebo (1992) prevê a existência de três tipos de poros, conforme mostrado na Figura 3.2.



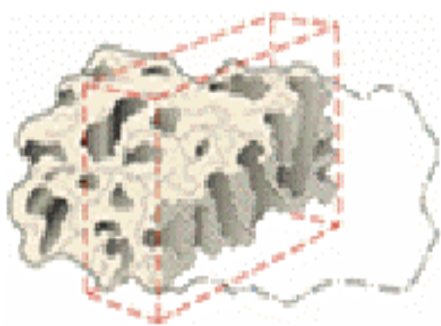
Figura 3.2: Tipos de microporos segundo o modelo de Kanebo (1992) [17].

3.2.3.2 Caracterização Textural

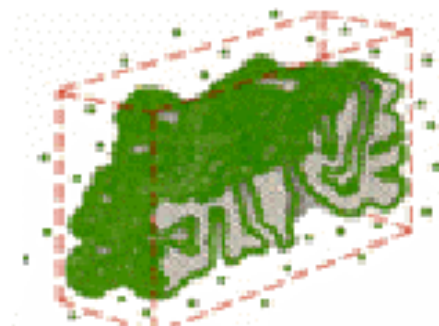
A maior parte das aplicações de adsorventes requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro. O controle da distribuição do tamanho dos poros e a afinidade superficial do carvão ativado são importantes aspectos na sua preparação. Carvões ativados são, geralmente, microporosos, mas devem conter também macro e mesoporos, que são muito importantes na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida [20]. Devido à importância da distribuição de poros é necessário caracterizar a estrutura porosa do carvão ativado, e para isso existem várias técnicas, sendo a adsorção física de gases e vapores uma das mais utilizadas [21]. Esta é o fenômeno da retenção de moléculas gasosas ou líquidas junto à superfície de um sólido. Como a adsorção se dá na superfície do sólido,

adsorventes desenvolvidos para aplicações práticas devem apresentar grande área superficial específica.

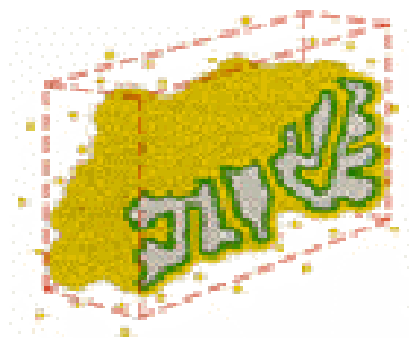
A velocidade de adsorção representa a combinação de efeitos de difusão através da camada laminar do fluido que circunvizinha o constituinte, difusão interfacial e adsorção no interior dos poros da superfície [17]. A Figura 3.3 representa um modelo de preenchimento das monocamadas em um sólido poroso.



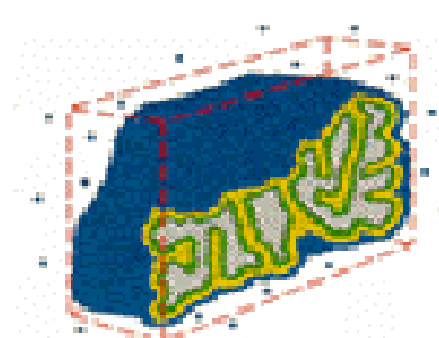
1- Seção de uma partícula de um sólido poroso.



2- Ocupação da primeira camada, 30% de saturação.



3- Estágio de formação de multicamadas e condensação por capilaridade, 70% de saturação.



4- Preenchimento do volume do poro, 100% de saturação.

Figura 3.3: Representação do preenchimento das monocamadas em um sólido poroso [22].

Para melhor explicar o fenômeno de adsorção é necessário abordar o termo tensão superficial (ou energia por unidade de área) do sólido. Moléculas no interior de um sólido são submetidas a forças de mesma intensidade em todas as direções enquanto as moléculas superficiais são submetidas a forças de intensidades diferentes. A resultante das forças internas é nula somente se outras moléculas, usualmente gasosas ou líquidas, começarem a se fixar na superfície. As forças de atração são as mesmas responsáveis pela tensão superficial e condensação em líquidos. Estas são relativamente fracas e são chamadas de forças de Van Der Waal's. Quando na adsorção ocorrem estas forças a adsorção é denominada física e a molécula adsorvida é facilmente liberada da superfície, processo denominado dessorção. Em contraste a este fenômeno está a quimiossorção, que é resultado da interação química com moléculas existentes na superfície do sólido. Fortes forças estão envolvidas e o processo é irreversível, ou seja, as moléculas originalmente adsorvidas são liberadas da superfície na forma de compostos contendo átomos do adsorvente [23]. Não existem métodos para se medir a tensão superficial do sólido diretamente. Esta pode ser determinada indiretamente pela área superficial. Por esta razão, grande área superficial é uma das principais considerações em adsorção.

A medição da área superficial de carvões pode ser determinada pelo método de Brunauer, Emmett & Teller (método BET), que será abordado no item 3.3.4.

Isotermas de Adsorção

A capacidade de adsorção de qualquer adsorvente é função da pressão (quando gases) ou da concentração (quando líquidos) e da temperatura. Quando em um processo

a capacidade de adsorção varia com a pressão a temperatura constante é possível a obtenção de curvas denominadas isotermas.

Em geral os dados de equilíbrio de adsorção de um dado adsorvente são determinados e apresentados por estas curvas. São de grande importância para o projeto de sistemas de adsorção uma vez que, em geral, os leitos de adsorção trabalham essencialmente a temperatura constante, enquanto a pressão e a quantidade de gases adsorvidos variam. Investigações termodinâmicas são necessárias para definir quais os adsorventes mais adequados e avaliar a sua capacidade de adsorção. Dados experimentais são geralmente descritos por modelos simples [24].

Há dezenas de milhares de registros na literatura de isotermas para diversos tipos de adsorventes e gases. Contudo, a maioria destas isotermas resulta da adsorção física. Elas podem ser convenientemente agrupadas em 5 classes (Figura 3.4), que representa a classificação originalmente proposta por Brunauer, Emmet and Teller (classificação BET) [17]. Na Figura 3.4 é mostrado um esboço destes tipos de isotermas. Cada tipo de isoterma está relacionado ao tipo de poro envolvido. A isoterma do tipo I está relacionada à adsorção em microporos. A isoterma do tipo II está relacionada à adsorção em sistemas não porosos. Nas isotermas do tipo IV a dessorção não coincide com a adsorção (histerese), consequência da presença de finos capilares. Este fenômeno é comum na dessorção de vapores condensados em carvão ativado (Figura 3.5). Finalmente, isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas em sistemas contendo macro e mesoporos.

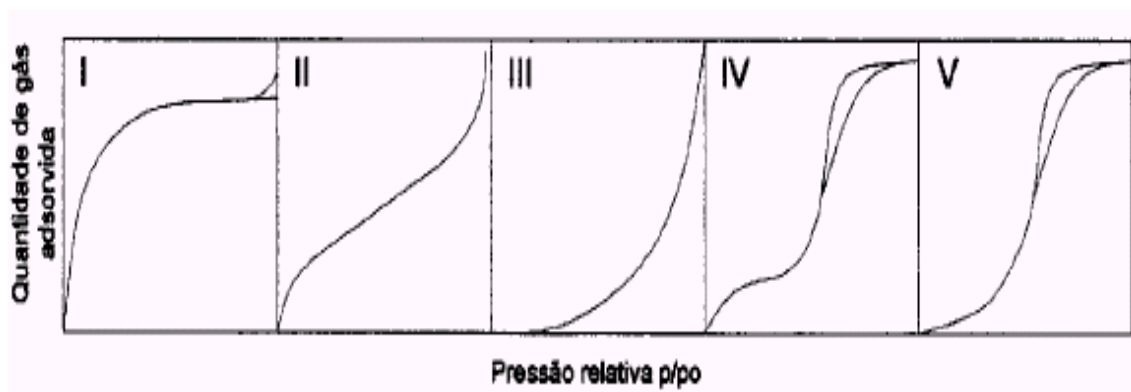


Figura 3.4: Isotermas pela classificação BET [17].

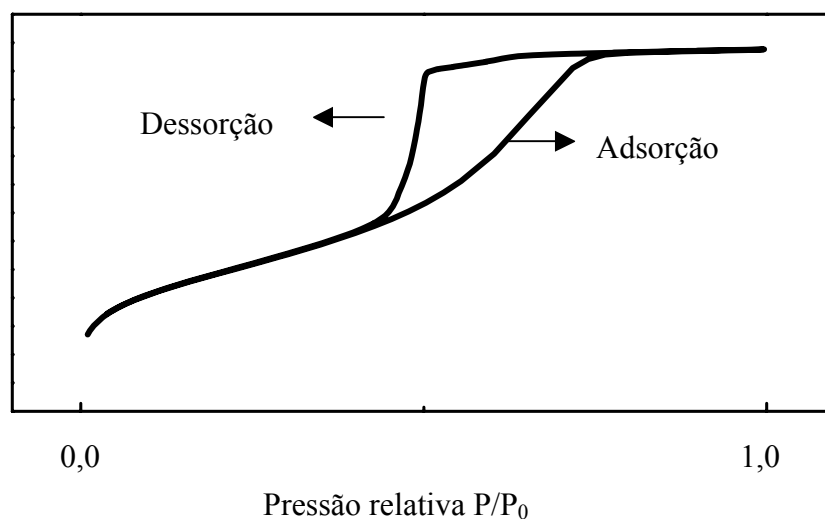


Figura 3.5: Representação do fenômeno de histerese.

Da mesma forma que existe uma classificação para o tipo de poro como visto na Figura 3.4, também há uma classificação para o tipo de histerese como mostra a Figura 3.6. Cada tipo de histerese está relacionado à forma do mesoporo envolvido: Histerese do tipo A representa mesoporos da forma cilíndrica. Histerese do tipo B está relacionada com mesoporos tipo fenda. Histerese do tipo C ou D representam mesoporos em forma cônica e ou de cunha. Finalmente, histerese do tipo E está relacionada com mesoporos em formato de garrafa.

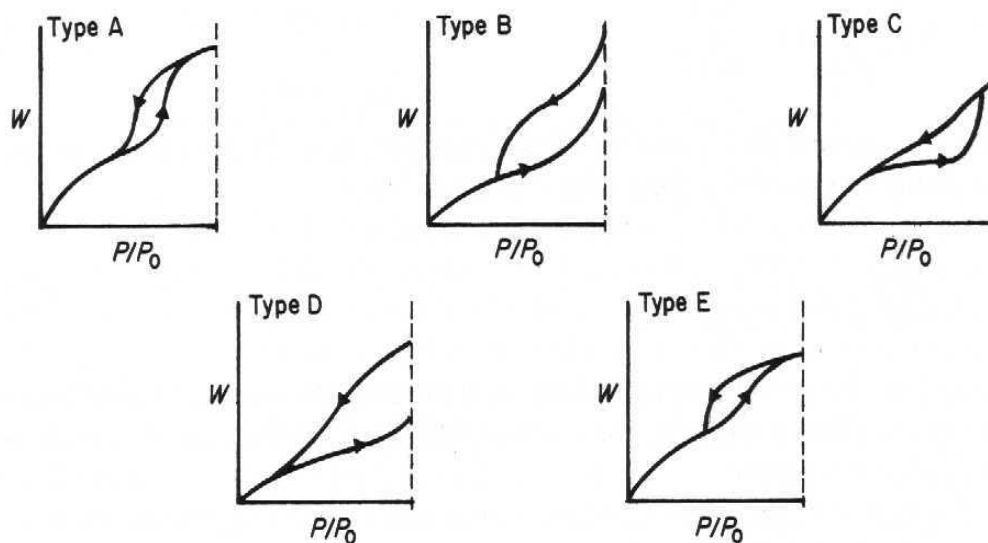


Figura 3.6: Tipos de histerese [25].

As isothermas derivadas teórica ou empiricamente podem frequentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão do gás. Essas equações provêm de modelos teóricos, os mais utilizados são os modelos de Langmuir, Freundlich e BET.

Modelo de Isothermas

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada na superfície contendo um número finito de sítios. O modelo desta isoterma segue a hipótese de que as moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados. Cada um destes sítios ativos pode acomodar uma monocamada e a energia de adsorção de cada espécie adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície [26]. A equação 3.9 representa a isoterma de Langmuir.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{KP}{1 + KP} \quad (3.9)$$

onde:

V = volume de gás adsorvido a pressão P ;

V_m = volume de gás requerido para formar a monocamada;

K = é a constante de adsorção.

A isoterma de Freundlich é utilizada para energias superficiais heterogêneas. Geralmente, carvões ativados apresentam isotermas que se ajustam ao modelo de Freundlich para casos em que a pressão do sistema é média, mas a altas pressões e baixas temperaturas não há um bom ajuste [27]. A equação 3.10 representa a isoterma de Freundlich.

$$V = kP^{1/n}, n > 1 \quad (3.10)$$

onde:

V = volume de gás adsorvido a pressão P ;

k = é a constante de adsorção;

n = avalia a intensidade de adsorção.

A equação BET de Brunauer-Emmet-Teller foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, é obtido o volume da monocamada V_m através do volume de gás adsorvido V a uma determinada pressão (equação 3.11). A área S_{BET} pode então ser

calculada pela equação 3.15. Todo o tratamento matemático leva em consideração a formação de multicamadas, mas é necessário observar que a equação 3.11 não é válida em toda a faixa de valores de pressão. A relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05 e 0,35 [19]. A área superficial é geralmente expressa em metros quadrados por grama. A equação BET é apresentada a seguir.

$$\frac{1}{V[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (3.11)$$

$$s = \frac{1}{V_m C} \quad (3.12)$$

$$i = \frac{C-1}{V_m C} \quad (3.13)$$

$$V_m = \frac{1}{s + i} \quad (3.14)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N}{22,414} \quad (3.15)$$

onde:

V = volume de gás adsorvido a pressão P ;

V_m = volume de gás requerido para formar a monocamada;

P/P_0 = pressão relativa do adsorbato;

C = é a constante de adsorção;

N = número de Avogadro;

S_{BET} = área BET.

Distribuição de Tamanho de Poro

A distribuição de tamanho de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido.

Vários métodos foram desenvolvidos a fim de se determinar a distribuição de poros de acordo com o seu tamanho. Um dos métodos mais usados, porém, é o que utiliza a adsorção física de gases.

A distribuição de tamanhos ou de volume de poros em função do diâmetro de poro pode ser calculada a partir da pressão relativa na qual os poros são preenchidos com um líquido proveniente da condensação de um gás. O processo inverso, ou seja, à evaporação do líquido contido no poro, também pode ser utilizado.

Sólidos mesoporosos dão origem a isotermas como a representada na Figura 3.5. Esse comportamento está associado ao fenômeno de condensação capilar, que causam um aumento da adsorção em sólidos mesoporosos quando comparados com sólidos não porosos. Zsigmondy (1911) definiu o fenômeno de condensação capilar como sendo a condensação de um líquido nos poros de um sólido a uma pressão relativa P/P_0 menor que a unidade. Isso se deve ao fato de que a pressão de equilíbrio sobre um menisco de formato côncavo é menor que a pressão de saturação do vapor, para uma dada temperatura [19].

O fenômeno de condensação capilar pode ser utilizado na determinação da distribuição do tamanho de poros na faixa mesoporosa desde que alguma função matemática correlacione o tamanho de poro com a pressão de condensação. A relação mais utilizada para esse fim é a equação de Kelvin de uma gota esférica [28].

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma \bar{V}}{rRT} \quad (3.16)$$

onde:

\bar{V} = volume molar do líquido;

r = raio do poro;

P = pressão de equilíbrio;

P_0 = pressão de equilíbrio de saturação;

R = constante universal dos gases;

γ = tensão superficial do líquido.

Normalmente o valor mínimo de diâmetro onde ocorre a condensação capilar está em torno de 10 Å. O limite máximo de aplicação da equação de Kelvin é da ordem de 250 Å, determinado pela dificuldade em se medir experimentalmente decréscimos pequenos de vapor [19].

Na adsorção, para que o vapor condense em uma pressão abaixo de sua pressão de saturação é necessária a presença de uma superfície sólida que sirva como ponto de nucleação. Em um poro, o filme de adsorvente formado nas paredes serve como tal.

Portanto, a condensação do vapor é dependente da formação desse filme. Já no processo inverso de evaporação, a passagem do líquido para a fase vapor ocorre espontaneamente a partir do menisco, sendo função apenas da diminuição da pressão do sistema. Esse fato faz com que a curva de dessorção seja preferida para o cálculo do tamanho de poro.

Barret, Joyner e Halenda (1951) propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição de tamanho de poros. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção como ao de dessorção da isoterma, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P_0 igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação [29].

Horváth e Kawazoe (1983) propuseram um método para a determinação da distribuição de tamanho de poros que é baseado na adsorção de nitrogênio a 77K e a baixas pressões. A equação 3.17 é utilizada para a obtenção de tamanho de poros.

$$RT \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = K \cdot \frac{N_S \cdot A_S + N_A \cdot A_A}{\sigma^4(l-d)} \cdot \left[\frac{\sigma^4}{3\left(l - \frac{d}{2}\right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9\left(l - \frac{d}{2}\right)^9} - \frac{\sigma^4}{3\left(\frac{d}{2}\right)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9\left(\frac{d}{2}\right)^9} \right] \quad (3.17)$$

$$A_S = \frac{6 \cdot m \cdot c^2 \cdot a_S \cdot a_A}{\frac{a_S}{x_S} + \frac{a_A}{x_A}} \quad (3.18)$$

$$A_S = \frac{3 \cdot m \cdot c^2 \cdot x_A \cdot a_A}{2} \quad (3.19)$$

onde :

K = número de Avogadro;

N_S = número de átomos por unidade de área do adsorvente;

N_A = número de moléculas por unidade de área do adsorbato;

$(l-d)$ = tamanho do poro efetivo, onde $d=d_S+d_A$;

d_S = diâmetro da molécula de adsorvente;

d_A = diâmetro da molécula de adsorbato;

l = distância entre duas camadas de adsorvente;

$\sigma = 0,858.d/2$;

m = massa de um elétron;

c = velocidade da luz;

a_S = polaridade do adsorvente;

a_A = polaridade do adsorbato;

x_S = susceptividade magnética do adsorvente;

x_A = susceptividade magnética do adsorbato.

Dubinin (1945-1990) e colaboradores desenvolveram a teoria do enchimento do volume de microporos, que descreve a adsorção em carvões microporosos.

O *método de Dubinin* é um dos mais utilizados para caracterizar a estrutura microporosa e a dimensão média dos microporos (L_m). Este último parâmetro é determinado através da energia característica de adsorção E_0 [30].

$$L_m = 4,691e^{-0,0666E_0} \quad (3.20)$$

A equação de Dubinin e Radushkevich (3.21) assume uma distribuição gaussiana de tamanho de poros e permite obter o volume de microporos W_0 através da região de baixas pressões relativas da isoterma de adsorção ($P/P_0 < 0,04$) e da energia característica de adsorção E_0 .

$$W = W_0 e^{-\left(\frac{\xi}{E_0}\right)^n} \quad (3.21)$$

onde W representa o volume do líquido adsorvido à temperatura T e pressão relativa P/P_0 , e o volume total de poros ξ corresponde ao potencial de adsorção de Polanyi, definido pela equação 3.22.

$$\xi = RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \quad (3.22)$$

A equação de DR foi generalizada por Dubinin e Astakhov (1970). O parâmetro n é o número de graus de liberdade, sendo igual a 1 para adsorção na superfície, 2 para microporos e 3 para ultramicroporos. Quando $n = 2$ a equação de DA torna-se idêntica à equação de DR, e quando $n = 1$ a equação é reduzida à equação de Freundlich [31]. No entanto, n não é necessariamente um valor inteiro, pois é função da magnitude relativa do tamanho molecular do adsorbato e do tamanho do poro. Deve-se ter cuidado ao interpretar os desvios da equação DR, pois pode decorrer de uma difusão ativada, como

mostra a Figura 3.7. Estes são caracterizados por uma deflexão no plote DR em valores baixos de P/P_0 .

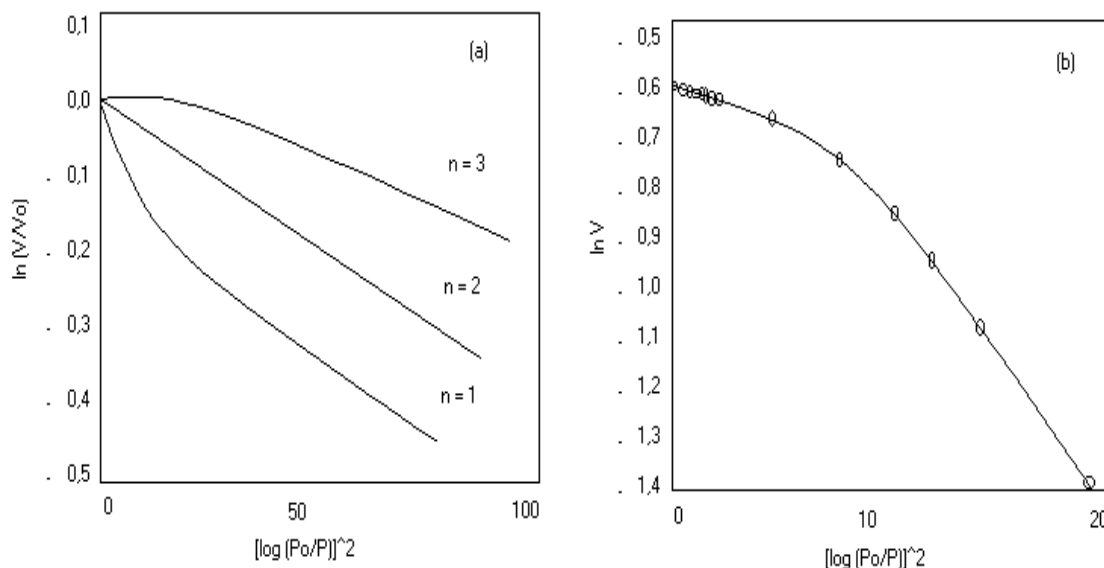


Figura 3.7: Desvios da Equação DR (a) e desvios devido à difusão ativada (b) [32].

3.2.3.3 Química de Superfície

Como visto anteriormente, o desempenho de um carvão ativado está relacionado com a sua estrutura de poros que gera uma enorme área superficial. Outro fator, muito importante, que deve ser considerado na avaliação de um CA é a sua superfície química.

O carvão ativado está invariavelmente associado com uma quantidade apreciável de heteroátomos, como o oxigênio e o hidrogênio, que são quimicamente ligados à sua estrutura, e componentes inorgânicos (cinzas). Os grupos de oxigênio são o mais importante fator que influencia as características da superfície de um carvão. Nos planos basais da estrutura encontram-se átomos de carbono insaturados, formando sítios que estão associados com altas concentrações de pares de elétrons e exercem um papel

significativo na quimissorção do oxigênio. Quando as moléculas de oxigênio são introduzidas na superfície de um carvão, podem ser adsorvidas fisicamente (reversivelmente) ou quimicamente (irreversivelmente) pela superfície. A forma de ligação depende geralmente da temperatura; se a temperatura for aumentada, a quimissorção de oxigênio aumenta, as moléculas se dissociam em átomos que reagem quimicamente com os átomos de carbono, formando os grupos de oxigênio da superfície [33].

Na superfície do carvão existem características químicas ácidas e básicas; as ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. De outro lado, as funções como piranos, éter, hidroxilas e carbonilas são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão [34].

As características químicas superficiais dos materiais carbonosos determinadas pela acidez ou basicidade podem ser alteradas quando na fase líquida ou gasosa em tratamento existir agentes oxidantes. Estes tratamentos fixam uma certa quantidade de complexos com oxigênio na superfície do adsorvente, como carboxila, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres, que tornam o material carbonoso mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH até sua estabilização e aumentando sua densidade de carga superficial [35].

A ativação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e carbonílicos na superfície do carvão enquanto a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos [36].

3.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Activated Carbon Compendium**. Elsevier, p. 5, 2001.
- [2] SILVA, D. A.; BRITO, J. O.; **Pirólise de Turfa e Análise do seu Carvão**. Acta Amazônica 20, p. 284-303, 1990.
- [3] **Ata da Reunião da Comissão Especial Minérios**. Assembléia Legislativa Do Rio Grande Do Sul, 1998;
<http://www.al.rs.gov.br/Comissoes/especiais/1998/Minerios/980618ma.htm>.
- [4] HERNÁNDEZ, I.; AGUILAR, J.; LÓPEZ, E. & SCHIFTER, I.; **Decomposition de Fenol em Médio Acuoso com Peróxido de Hidrogeno catalizada por Cinzas Provenientes de la Combustión de Carbón Mineral**. Universidad Autónoma Metropolitana, México, 1992.
- [5] CALACE, N.; NARDI, E.; PETRONIO, B. M.; PIETROLETTI, M.; **Adsorption of phenols by papermill sludge**. Environmental Pollution 118, p. 317, 2002.
- [6] THOMAS, N. A.; **Assessment of Fish Flesh Tainting Substances**. In. Biological Methods for the Assessment of Water Quality 52, p. 178-193, 1993.
- [7] BLANCO, S. F. M. M.; **Remoção de Fenol em Solução Aquosa com Carvão Mineral**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 57, Florianópolis, 2001.
- [8] ILIAN-GÓMEZ, M. J.; BRANDÁN, S., LINARES-SOLANO, A.; SALINAS-MARTÍNEZ DE LECEA, C.; **NO_x Reduction by Carbon Supporting Potassium Bimetallic Catalysts**. Applied Catalysis B: Environmental 25, p. 11-18, 2000.

- [9] ALMUSAITEER, K.; KRISHNAMURTHY, R.; CHUANG, S. S. C.; **In Situ Infrared Study of Catalytic Decomposition of NO on Carbon Supported Rh and Pd Catalysts**. *Catalysis Today* 55, p. 291-299, 2000.
- [10] KOEPSEL, J; **Redução Direta do Monóxido de Nitrogênio com Coque**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 60, Florianópolis, 2001.
- [11] BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J.; **Metal Removal From Wastewater Using Peat**. *Pergamon* 34, p. 3908, 2000.
- [12] CUSTÓDIO, N.; **Principais Depósitos Minerais do Brasil**. Geocities, 2002;
<http://www.geocities.com/nelsoncustodio/turfa.html>.
- [13] BAZZO, E. **Geração de Vapor**. Editora da UFSC, cap. 3, p. 21-35, Florianópolis, 1995.
- [14] CLAUDINO, A.; MINOZZO, A. P.; **Projeto de uma Indústria de Carvão Ativado**. Trabalho Referente à Disciplina de Projetos, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, p. 6-7, Toledo, 2000.
- [15] HAGER, D. G.; **Waste Water Treatment via Activated Carbon**. Calgon Corporation Pittsburgh, 1976.
- [16] JÜNTGEN, H.; **Activated Carbon as Catalyst Support: A review of New Research Results**. *Fuel* 65, p. 1436, 1986.
- [17] SOARES, A. G; **Adsorção de Gases em Carvão Ativado de Celulignina**, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, p. 15-25, Campinas, 2001.

- [18] NARSRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J.; **Production of Micro- and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge.** Carbon 38, p. 1905-1915, Chicago, 2000.
- [19] GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity.** Academic Press 2, p. 40-48, London, 1982.
- [20] CAMPOS, P. R. F.; **Ativação de Carvão em Reator de Leito Fluidizado.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, p. 33, 1996.
- [21] DÍAZ, L.; HUESCA, R. H.; ARMENTA, A. G.; **Characterization of the Micro porous Structure of Activated Carbons through Different Approaches.** Industrial & Engineering Chemistry 38, p. 1396, 1999.
- [22] **Gas Sorption – Principles of Operation.** Quantachrome, 2002;
<http://www.quantachrome.com/GasSorption/index.htm>.
- [23] **Basic Concepts of Adsorption on Activated Carbon.** Chemviron Carbon, p.2-11, Belgium.
- [24] **An Introduction to BET Theory.** Quantachrome Corporation Catalogue, p. 31 2000.
- [25] JUHOLA & WIIG, **Micropore Structure and Activated Carbon.** American Chemical Society Journal 71, p. 2069, 1949.
- [26] CIOLA, R.; **Fundamentos da Catálise.** Editora da USP: Moderna 1, p. 377, 1981.
- [27] ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications.** Academic Press, New York.

- [28] WEBB, P. A.; ORR, C.; **Analytical Methods in Fine Particle Technology.** Micromeritics Instruments Corp., p. 24, 1997.
- [29] BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P.; **Characterization of Solids in General and Catalysts in Particular.** American Chemical Society Journal 73, p. 373, 1951..
- [30] STOECKLI, F.; **Adsorption and Porosity.** Adsorption Science Technology 10, p.14-17, 1993.
- [31] SUZUKI, M.; **Adsorption Engineering.** Chemical Engineering Monographs. Elsevier, Kodansha, Tokyo, 1990.
- [32] MARSH, H.; **Activated Carbon Compendium.** Carbon, 2002.
- [33] REINOSO, F. R.; SÁBIO, M. M.; **Textural and Chemical Characterization of Microporous Carbons.** Advances in Colloid and Interface Science 76, p. 271–294, 1998.
- [34] RAMÓN, M. V. L.; STOECKLI, F.; CASTLLA, C. M.; MARÍN, F. C.; **On the Chacacterization of Acis and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques.** Carbon 37, p.1215–1221, 1999.
- [35] CASTILLA, C. M.; RAMÓN, M. V. L.; MARÍN, F. C.; **Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation.** Carbon 36, p.1995–2001, 2000.
- [36] FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M.; **Modification of the Surface Chemistry on the Activated Carbons.** Carbon 37, p. 1379–1389, 1999.

4 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO MICRO E MESOPOROSO A PARTIR DE TURFA – EFEITO DA ATIVAÇÃO COM VAPOR D'ÁGUA

4.1 Resumo

Foram produzidos carvões micro e mesoporosos a partir de uma turfa da região de Araranguá (SC) utilizando o processo de pirólise seguido de ativação com vapor d'água. Dados obtidos por isothermas de adsorção de nitrogênio a 77 K, o modelo matemático da equação DR e os métodos BJH e HK foram utilizados para caracterizar as propriedades superficiais dos carvões ativados produzidos. Resultados referentes à análise superficial mostraram que a turfa pode ser convertida a carvões ativados micro e mesoporosos com área superficial superior a 700 m²/g. Com o propósito de comparação, o carvão ativado comercial Norit PK 3-5 com área superficial de 660 m²/g foi utilizado. A distribuição de tamanho de poros por área de carvão para o carvão ativado de turfa (com 15,70% GC) foi de 76,80% em microporos e 19,36% em mesoporos. Comparativamente, o carvão ativado comercial Norit PK 3-5 apresentou a seguinte distribuição: 68,32% em microporos e 29,72% em mesoporos. O carvão ativado de turfa (com 15,70% GC), apresentou área superficial e porcentagem de microporos por área superior comparado ao carvão ativado comercial Norit PK 3-5.

4.2 Abstract

Micro- and mesoporous activated carbons were produced from Araranguá peat using a combination of pyrolysis and steam activation. N₂-adsorption data and the DR, BJH and HK equations were used to characterize the surface properties of the materials obtained. Surface analysis showed that the peat could be converted to micro- or mesoporous activated carbons with a surface area above 700 m²/g. For purposes of comparison, a Norit PK 3-5 activated carbon with a surface area of 660 m²/g was used. The peat activated carbon (with 15,70% GC), presented 76,80% of micropores and 19,36% of mesopores. Comparatively, the Norit PK 3-5 activated carbon presented: 68,32% of micropores and 29.72% of mesopores. The peat activated carbon (with 15,70% GC) presented superior surface area and microporous volume compared with the Norit PK 3-5 activated carbon.

4.3 Introdução

Carvões ativados são utilizados como adsorventes e suporte de catalisadores em diversas aplicações ambientais (processos de purificação, processos químicos de recuperação e remoção de metais e compostos orgânicos). Sua capacidade de adsorção é decorrente de suas características físico-químicas [1]. As etapas básicas para a fabricação de um carvão ativado são de carbonização (pirólise do precursor) e a de ativação, que pode ser química ou física. A ativação química consiste na ação de substâncias químicas (ácido fosfórico, cloreto de zinco) sobre o precursor, e na ativação física ocorre uma reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio (geralmente H_2O), aumentando a porosidade do adsorvente [2].

Análises das propriedades superficiais do carvão incluem a determinação da área superficial total, a extensão de microporosidade e a distribuição de tamanho de poros. Isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K são comumente utilizadas para estes tipos de análises superficiais [3]. A medida da pressão relativa e do volume de adsorção do gás nitrogênio é comumente utilizada em vários modelos matemáticos para calcular a adsorção de nitrogênio nas multicamadas da superfície do adsorvente [4]. Por exemplo, o modelo BET é utilizado para o cálculo da área superficial. A extensão da microporosidade é comumente calculada pela equação de Dubinin-Radushkevich (DR), utilizando dados da isoterma a baixas pressões. A distribuição de tamanho de poros é tradicionalmente calculada de acordo com o modelo de BJH, que é baseada na equação de Kelvin [5].

A química superficial do carvão é também de grande importância na produção de carvões ativados. Na superfície do carvão existem basicamente características químicas

ácidas e básicas devido aos grupos funcionais. Essas características irão influenciar significativamente a capacidade de adsorção de forma positiva ou negativa dependendo da natureza do adsorbato.

4.1 Materiais e Métodos

4.1.1 Materiais

A turfa fornecida pela Empresa FLORESTAL S. A. de Araranguá (SC) foi utilizada como precursor na obtenção dos carvões ativados. Apresenta-se na forma granular, com alto teor de umidade e sujidade. Devido a isto foi realizada uma seleção do material a ser utilizado. Suas características estão na Tabela 4.3.

O carvão ativado comercial Norit PK 3-5 (abordado como PK 3-5) foi utilizado como padrão de comparação para os carvões ativados de turfa. Este é um carvão granular ativado com vapor d'água que pode ser utilizado em diversas aplicações de purificação. Suas especificações estão nas Tabelas 4.4 e 4.5.

4.1.2 Métodos

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Cinética, Catálise e Reatores Químicos – LABORE e no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos - LDPT do Departamento de Engenharia Química e Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

4.4.2.1 Preparação dos Carvões Ativados

Inicialmente a turfa bruta **TB** foi seca ao ar livre, homogeneizada e aquecida em estufa (modelo 103 da Empresa Biomatic Aparelhos Científicos Ltda.) a aproximadamente 378 K.

A ativação térmica foi realizada através das etapas de pirólise e ativação com vapor d'água, respectivamente.

Pirólise - Para cada ensaio de pirólise foram pesados em balança eletrônica (Mark 205A, Bel Engineering) aproximadamente 200 g de TB. Os ensaios foram realizados em retorta (mufla) elétrica (400D Fornos Lavoisier) a 1 atm e atmosfera inerte de N₂ (0,2NL/min). O tempo de cada ensaio foi de trinta minutos e a temperatura foi tomada como parâmetro. Após os experimentos a mufla foi resfriada até aproximadamente 323 K e as amostras colocadas em um dessecador. Posteriormente, os produtos sólidos (coque) foram pesados a temperatura ambiente.

Foram obtidas cinco amostras, a 773K, 873 K, 973K, 1073 K e 1173K e identificadas como **P5**, **P6**, **P7**, **P8** e **P9**, respectivamente.

A ativação com vapor d'água foi realizada a partir da amostra de carvão **P8**.

Ativação – A ativação foi realizada com vapor d'água em um reator tubular de aço inox 310 S a 1 atm de pressão (Figura 4.1).

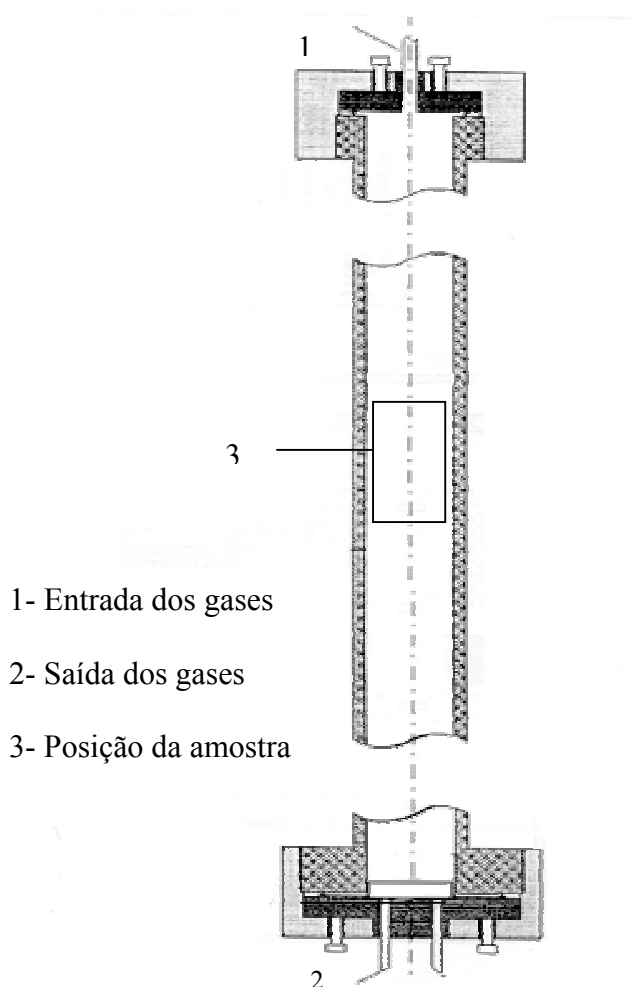


Figura 4.1: Representação do forno reator tubular utilizado na ativação [6].

Para cada ensaio de ativação foram utilizados aproximadamente 15 g do precursor **P8**. Os ensaios foram realizados utilizando uma mistura de vapor d'água e nitrogênio (gás de arraste), introduzido no reator numa proporção de 95/05 respectivamente. A Figura 4.2 mostra o esquema do aparato experimental.

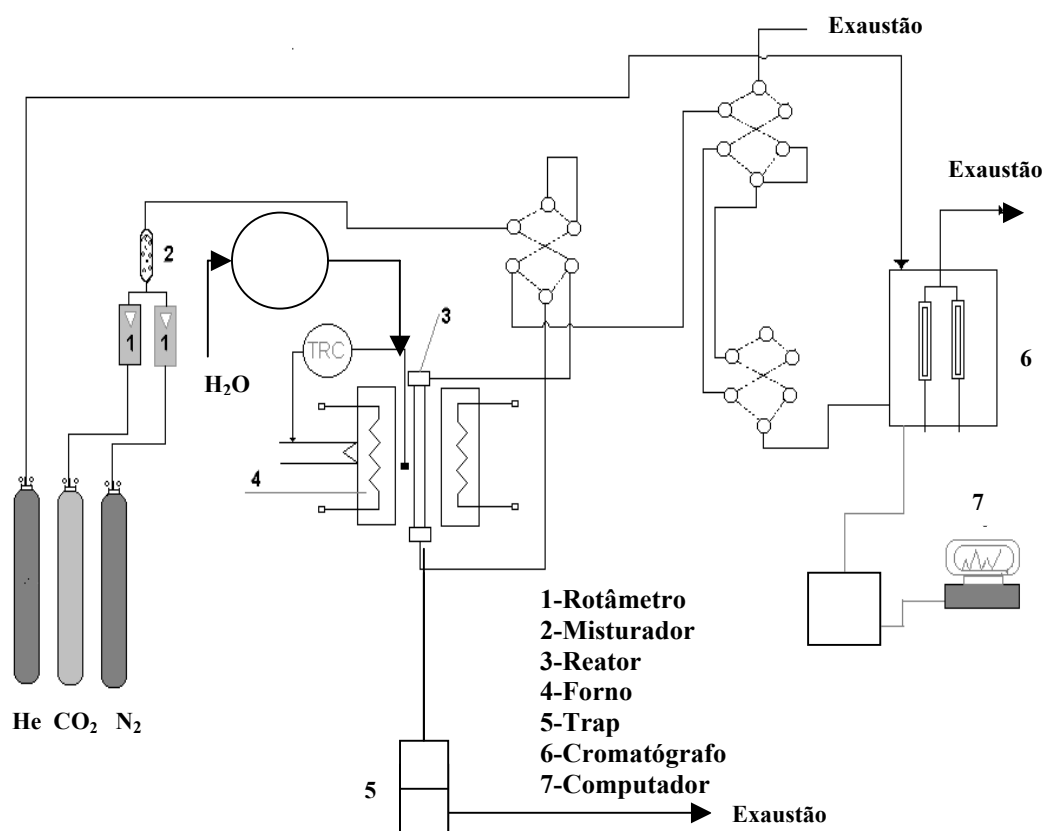


Figura 4.2: Esquema do processo de ativação.

Foram seguidos os passos 1 a 5 da Figura 4.2. Foi utilizado somente o cilindro com N_2 padrão (White Martins). Para evitar durante a ativação uma pós-devolatilização que conduziria a uma alteração estrutural das amostras, a temperatura de ativação deve ser igual ou menor que a temperatura de pirólise, desta forma os ensaios foram realizados a 1073K. As amostras foram introduzidas em alta velocidade de aquecimento (amostra submetida diretamente à temperatura desejada, set point) na zona central do reator. O produto gasoso formado passou por um trap e seguiu para a exaustão. Para gerar vapor foi utilizada uma bomba peristáltica (modelo B332II da Empresa Micronal), sendo mantida uma vazão de água foi de 0,4 mL/min. Devido à pequena vazão e a alta

temperatura, a água era facilmente vaporizada. A vazão de nitrogênio foi controlada por um rotâmetro calibrado. Os ensaios foram diferenciados por três diferentes tempos de ativação: 15; 45 e 60 minutos. Concluído cada ensaio, foi impedido o acesso do meio gaseificante à amostra, o forno foi desligado e o reator resfriado por aproximadamente uma hora sob fluxo constante de nitrogênio (1NL/s). Finalmente a amostra foi retirada e pesada.

O grau de ativação correspondente aos tempos de ensaio 15, 45 e 60 minutos, foram de 7,01%, 15,76% e 23,25%, correspondentes aos carvões ativados de turfa **C7**, **C15** e **C23** respectivamente.

A Figura 4.3 apresenta o fluxograma de produção dos carvões ativados de turfa.

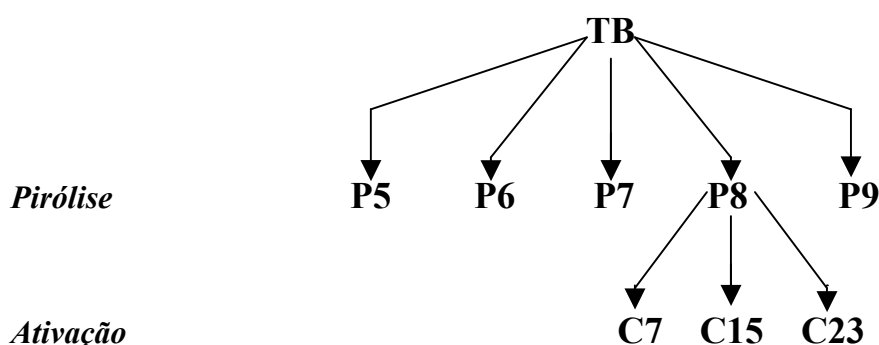


Figura 4.3: Fluxograma de produção dos carvões ativados de turfa.

4.4.2.2 Caracterização Físico-Química dos Carvões

A análise imediata e a umidade dos carvões ativados foram determinadas segundo a norma MB 15 (ABNT) [9].

Para a densidade aparente foi utilizado o método do picnômetro [10].

Os grupos funcionais foram determinados por titulação pelo método de Boehm [11].

O pH dos carvões foi medido utilizando um aparelho Empresa Digimed (DM20).

As análises das propriedades texturais dos carvões foram obtidas utilizando um analisador de tamanho de poros e área superficial modelo Autosorb[®]-1 da Empresa Quantachrome.

4.5 Resultados e Discussões

4.5.1 Caracterização dos Carvões de Turfa Pirolisados

Os carvões de turfa pirolisados apresentaram boa resistência mecânica, sem a formação de um bloco fundido que é característica da presença de propriedades plásticas responsáveis pela formação de grafite durante a carbonização, o que limitaria o desenvolvimento da textura porosa interna [12]. As amostras pirolisadas apresentaram granulometria entre 2,8 e 5,0 mm.

O grau de carbonização (GC) foi de 47,30%, 49,20%, 50,93%, 52,35% e 53,00% para as amostras de carvão P5, P6, P7, P8 e P9 respectivamente, calculados pela equação 3.4 do item 3.2.2.

Em estudos iniciais, foi testada a influência da velocidade de aquecimento no processo de pirólise. Foram realizados ensaios idênticos para alta velocidade de aquecimento (amostra submetida diretamente à temperatura desejada), e baixa velocidade de aquecimento (amostra submetida a uma mesma temperatura inicial com elevação gradativa até temperatura desejada), para todas as temperaturas referentes ao trabalho. A caracterização dos carvões produzidos não apresentou variação significativa

entre as amostras. Logo, os ensaios apresentados são referentes aos carvões produzidos com alta velocidade de aquecimento.

A Tabela 4.1 apresenta a análise imediata e características físico-químicas da TB e das amostras pirolisadas.

Tabela 4.1: Tabela referente à análise imediata e características físico-químicas das amostras TB, P5, P6, P7, P8 e P9.

	TB	P5	P6	P7	P8	P9
Análise Imediata dos Carvões (% em peso)						
Umidade	21,34	-	-	-	-	-
Cinzas (bs)	14,08	17,27	21,42	22,39	25,44	24,09
Matéria Volátil (bs)	57,63	35,19	22,59	13,32	9,70	7,90
Carbono Fixo (bs)	28,29	47,54	55,99	64,29	64,86	68,01
Características Físico-Químicas dos Carvões						
Densidade (g/cm ³)	0,991	0,998	1,001	1,003	1,004	1,008
pH	4,15	6,25	6,30	6,34	7,55	8,65

bs – base seca.

Verificou-se na Tabela 4.1, quanto maior for a temperatura de pirólise maior o teor de cinzas e de carbono fixo (conseqüentemente maior densidade) e menor o teor de matéria volátil.

A elevação de temperatura provoca expansão dos gases, expulsando-os do interior do carvão, o que vem determinar um menor teor de voláteis e um maior teor de carbono fixo no produto final. Quanto às cinzas, o seu teor no produto residual vai depender do teor original da turfa e das condições empregadas no processo [13].

O pH da TB é relativamente ácido e com o aumento da temperatura de pirólise, verificou-se que os carvões vão se tornando gradativamente básicos. Isto ocorre devido

ao aumento (com o aumento da temperatura) da concentração de grupos que conferem caráter básico aos carvões.

Através do Autosorb@ - 1, foi obtida a área superficial pelo método BET; para a TB a área superficial foi de $0,317 \text{ m}^2/\text{g}$, ou seja, a estrutura porosa é bastante limitada. A Figura 4.4 apresenta a área superficial BET em função das diferentes temperaturas de pirólise.

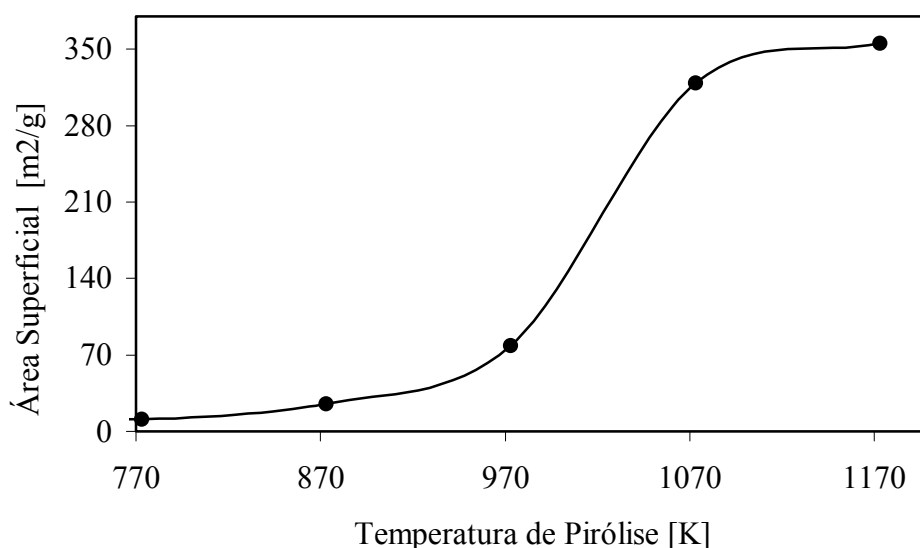


Figura 4.4: Temperatura de pirólise & área superficial BET das amostras P5, P6, P7, P8 e P9.

Com o aumento da temperatura de pirólise observou-se um aumento significativo da área superficial das amostras de carvão principalmente entre as temperaturas de 970 K e 1070 K. Entre as temperaturas de 1070 K e 1170 K, notou-se pouca variação na área superficial BET.

Dentre os carvões de turfa pirolisados, o escolhido para a ativação foi o **P8**, por apresentar considerável área superficial. A amostra P9 (1170K) apresentou maior área, mas o aumento da área superficial não foi significativo comparado ao P8 (1070K).

4.5.2 Caracterização dos Carvões Ativados

Para facilitar a discussão, o carvão pirolisado de turfa **P8** será agora denominado **C0**, ou seja, um carvão ativado com 0% de conversão (não ativado).

4.5.2.1 Caracterização Textural

As Figuras 4.5 e 4.6 representam as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K das amostras C0, C7, C15, C23 e PK 3-5.

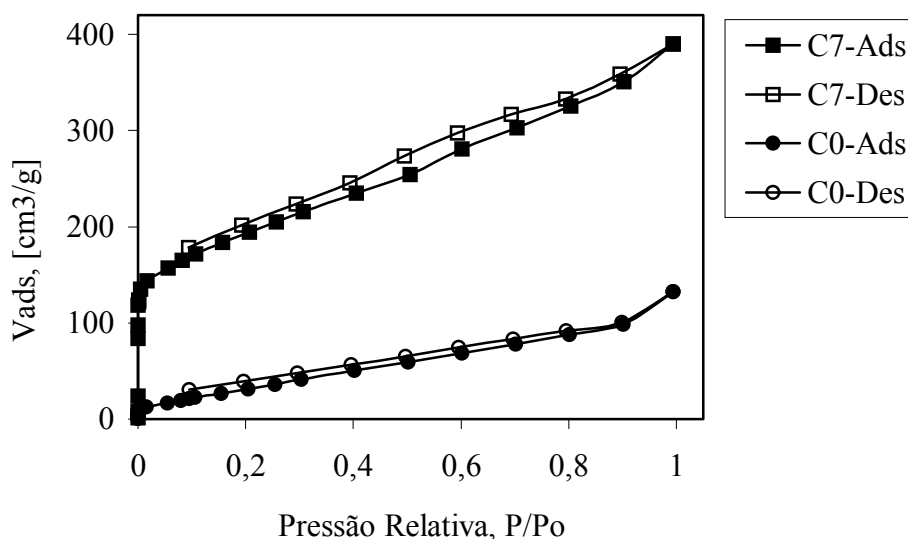


Figura 4.5: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K para os carvões C0 e C7.

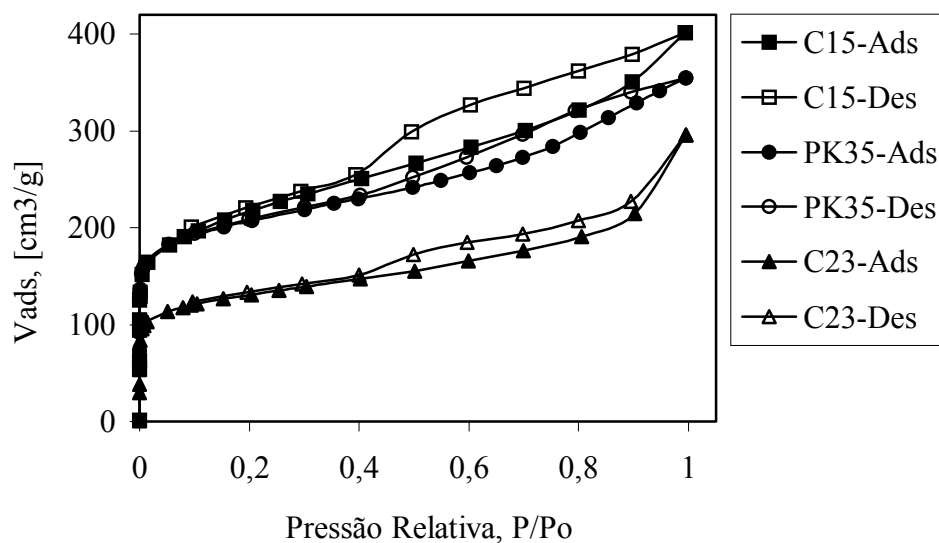


Figura 4.6: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K para os carvões C23, PK 3-5 e C15.

Na Figura 4.5 observa-se, abaixo da pressão relativa de 0,2, uma grande evolução na formação de poros de C0 para C7, ou seja, houve uma intensa formação de microporos. Note que o volume adsorvido acima da pressão relativa de 0,2 aumenta em C7, indicando a presença de mesoporos e acima da pressão relativa de 0,9 uma abertura entre a adsorção e dessorção característica de macroporos.

Na Figura 4.6 verifica-se que C15 e PK 3-5 são carvões mesoporosos e apresentam isoterma do tipo IV, com a presença de micro e mesoporos. O carvão C23 apresenta grande volume adsorvido em pressões relativas acima de 0,9, indicando adsorção na superfície externa dos adsorventes. As isotermas de adsorção para sólidos mesoporosos freqüentemente mostram o fechamento da histerese na faixa de 0,4 a 1,0, o que é observado para os carvões C15, PK 3-5. O tipo de isoterma apresentado corresponde a poros do tipo fenda conforme esperado para mesoporos em carvão ativado.

Foi realizado o tratamento dos dados experimentais seguindo a teoria de preenchimento de microporos de Dubinin-Raduskevich (DR). A Figura 4.7 mostra o plote DR das amostras PK 3-5, C15, C7, C23 e C0.

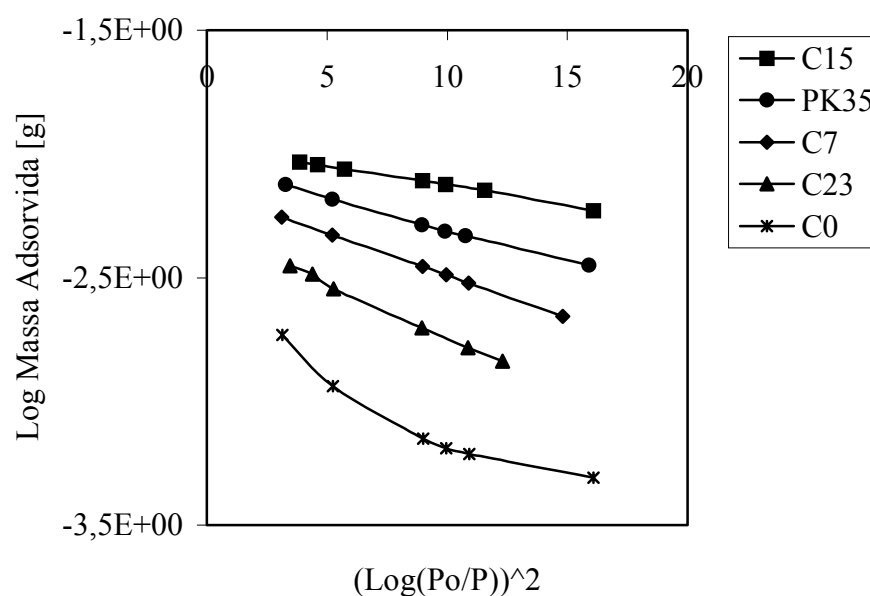


Figura 4.7: Volume de Microporos pelo método DR para os carvões ativados PK 3-5, C15, C7, C23 e C0.

Para os carvões PK 3-5, C15, C7 e C23, o plote DR resultou num valor característico de $n = 2$, que corresponde à adsorção em microporos. Para o carvão C0 o plote DR obteve valor de $n = 1$, o que caracteriza adsorção na superfície, pois este carvão não apresenta estrutura microporosa significativa.

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram a distribuição do tamanho dos poros segundo o método BJH para as amostras C7, C23, C0 e PK 3-5, C15 respectivamente.

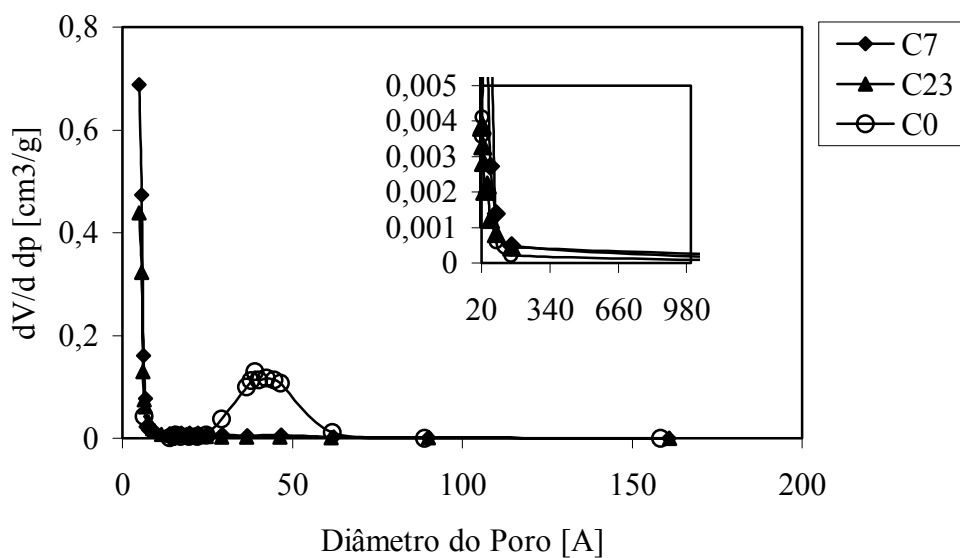


Figura 4.8: Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para os carvões C7, C23 e C0.

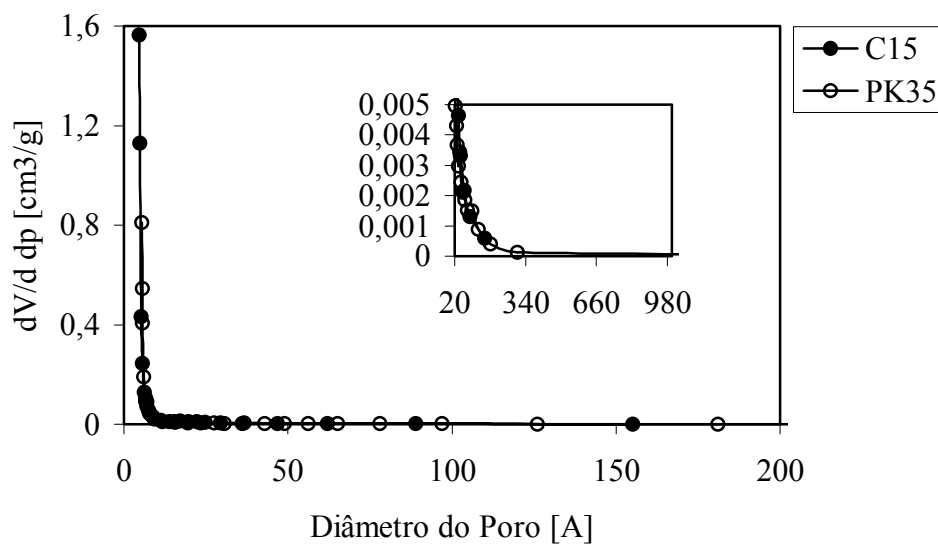


Figura 4.9: Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para os carvões ativados C15 e PK 3-5.

Na figura 4.8 o carvão C0 confirma que a maior parte de sua estrutura é constituída por mesoporos, enquanto para os carvões C23 e C7 por microporos. A Figura 4.9

apresenta uma distribuição microporosa do tamanho dos poros semelhante para ambos carvões C15 e PK 3-5.

A Figura 4.10 mostra a distribuição do tamanho dos poros segundo o método HK para as amostras C7, C23, C0.

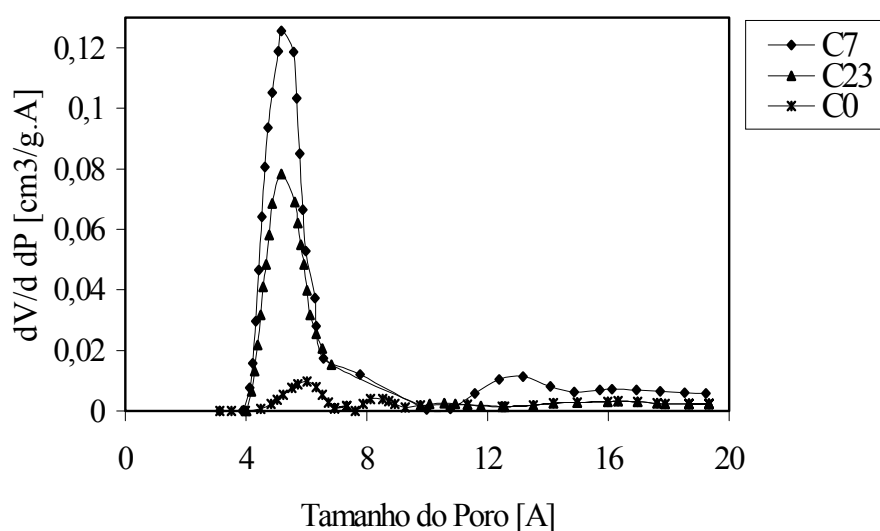


Figura 4.10: Distribuição do tamanho de poros pelo método HK para os carvões C7, C23 e C0.

O Plote HK (Figura 4.10) mostra a distribuição do tamanho de microporos dos carvões C7 e C23, e é possível concluir que esses carvões ativados possuem grande quantidade de poros na faixa de 4 a 7 Å. O carvão C0 apresenta pequena quantidade de microporos, o que era esperado já que sua estrutura é constituída de mesoporos.

A Figura 4.11 mostra a distribuição do tamanho dos poros segundo o método HK para as amostras C15 e PK 3-5.

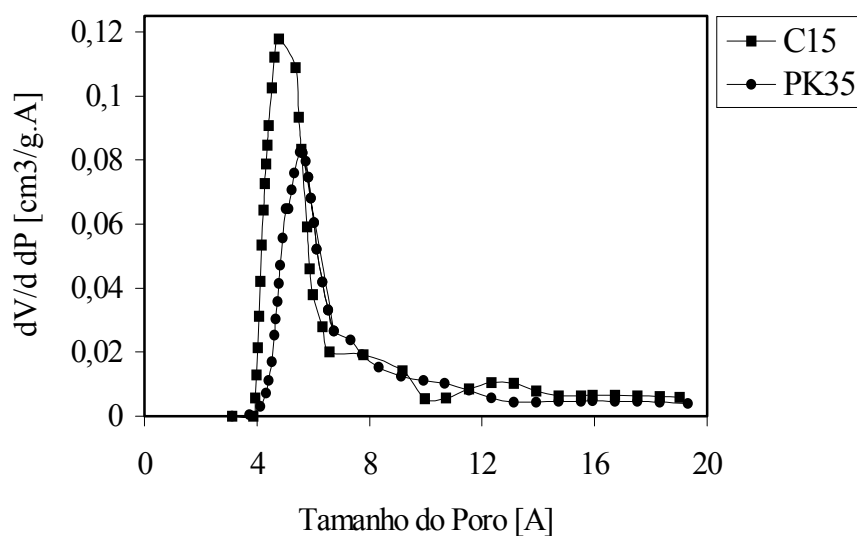


Figura 4.11: Distribuição do tamanho de poros pelo método HK para os carvões ativados C15 e PK 3-5.

A Figura 4.11 mostra a distribuição do tamanho de microporos dos carvões C15 e PK 3-5, conclui-se que nesses carvões ativados a maior parte dos poros encontra-se na faixa de 4 a 7 Å. Comparando as Figuras 4.10 e 4.11 verifica-se que a distribuição do tamanho de microporos dos carvões C7, C15, C23 e PK 3-5 é bastante semelhante. O carvão C0 possui o mesmo perfil, mas em quantidade bastante inferior.

A Tabela 4.2 apresenta o resumo da caracterização textural através de seus parâmetros.

Tabela 4.2: Parâmetros da Caracterização Textural.

Carvão	Parâmetros de Dubinin Raduskevich		Área superficial BET [m ² /g]	Parâmetros de distribuição de tamanho de poros de acordo com o método BJH		
	W ₀ [cm ³ /g]	Lm [nm]		%microporos	%mesoporos	%macroporos
C0	0,119	2,59	319	23,20	61,59	15,21
C7	0,239	2,34	657	71,37	25,40	3,23
C15	0,321	2,04	713	76,80	19,36	3,84
C23	0,181	2,11	422	71,10	18,73	10,17
PK3-5	0,309	2,28	660	68,32	29,72	1,96

Os parâmetros área superficial BET, volume de microporos W₀, largura dos microporos Lm e a distribuição de tamanho de poros apresentados na Tabela 4.5 mostraram o aumento da microporosidade dos carvões C7 e C15 perante o C0. Observou-se que o carvão ativado C23 apresentou uma diminuição da microporosidade melhor verificado na distribuição de tamanho de poros, onde se observou a formação de macroporos. O carvão ativado comercial PK 3-5 apresentou estrutura textural semelhante aos carvões ativados de turfa C7 e C15, sendo que o C15 apresentou maior microporosidade e área superficial BET.

As Figuras 4.12 e 4.13 fornecem os espectros das amostras de carvão TB (turfa bruta), C15 e PK 3-5 assim como as fotografias das superfícies correspondentes respectivamente. Estes foram adquiridos por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV.

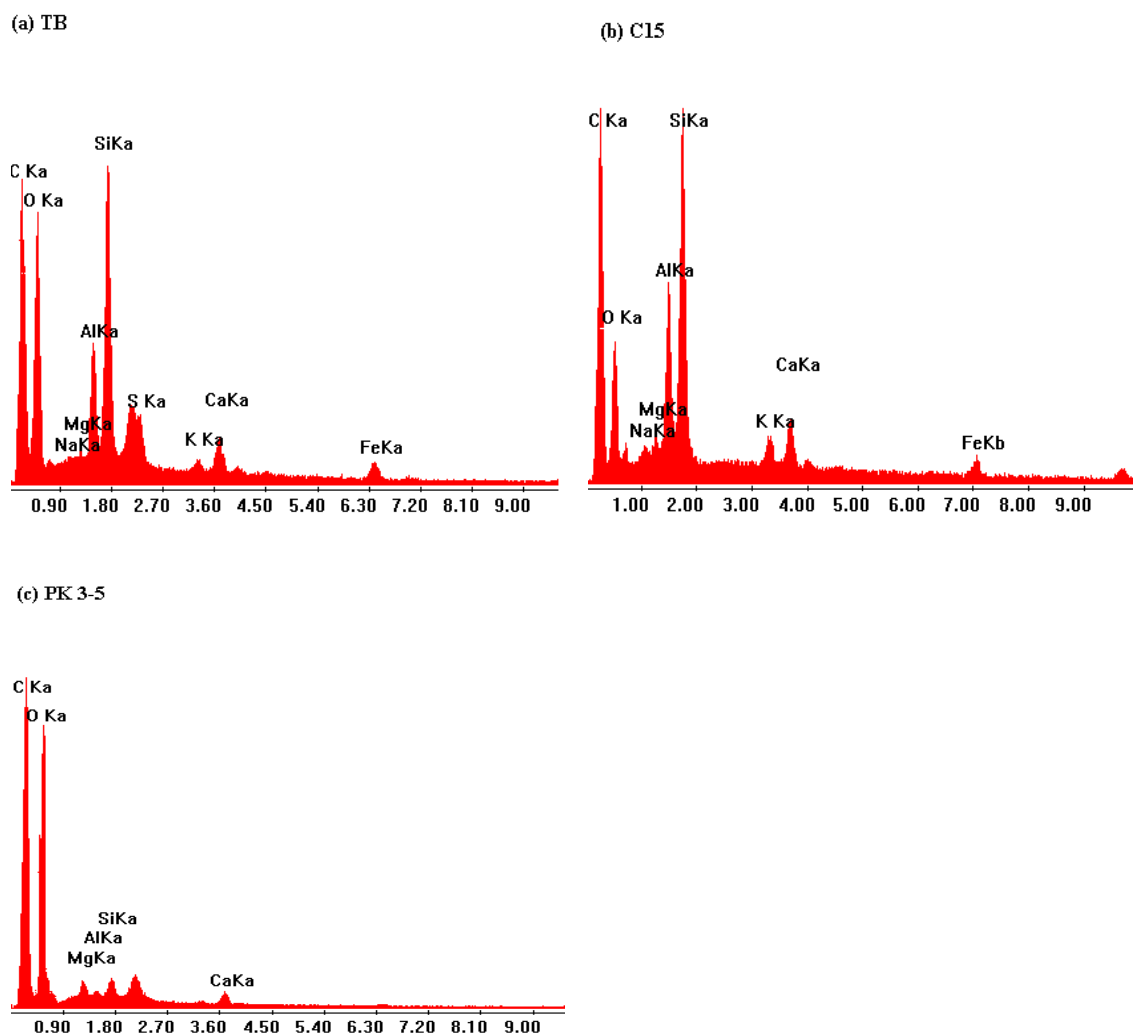
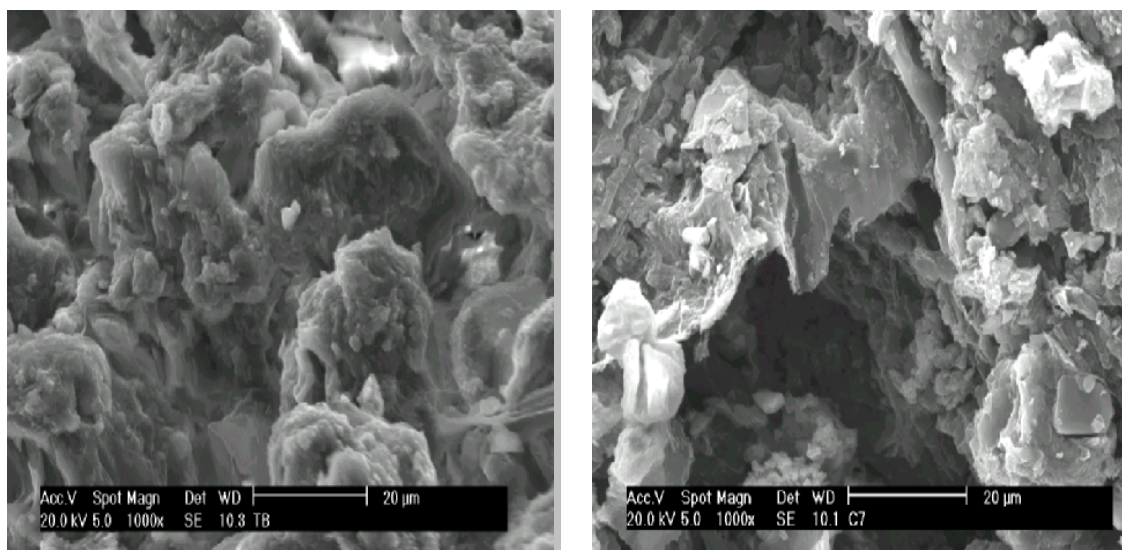


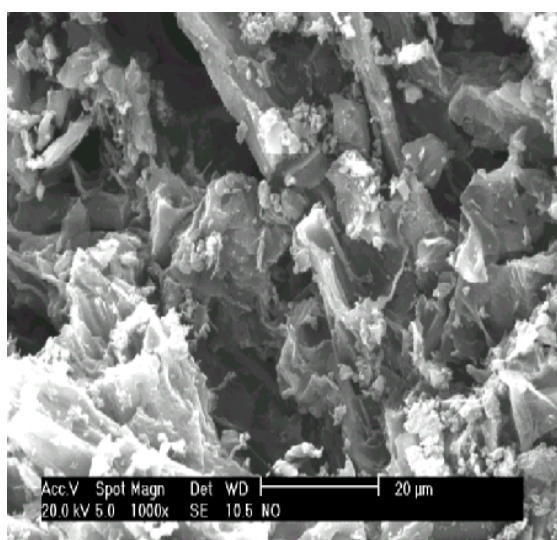
Figura 4.12: Espectro das amostras (a) TB, (b) C15 e (c) PK 3-5.

Os espectros revelam diminuição do oxigênio, aumento do carbono e desaparecimento do enxofre de (a) para (b) conferido pelo processo de ativação. Em (c) observou-se uma diferença na química superficial comparado aos demais espectros, já que este se trata de um carvão com outro precursor e processo de ativação.



(a) TB

(b) C15



(c) PK 3-5

Figura 4.13: Fotografias da superfície das amostras (a) TB, (b) C15 e (c) PK 3-5.

Na Figura 4.13, nota-se um aumento na porosidade promovido pelo processo de ativação de (a) para (b), conforme constatado pela área superficial BET. Em (b) e (c) observa-se a grande porosidade dos carvões ativados C15 e PK 3-5 respectivamente.

4.5.2.2 Caracterização Química

A Tabela 4.3 apresenta a caracterização química das amostras de carvão ativado de turfa C0, C7, C15, C23 e PK 3-5.

Tabela 4.3: Tabela referente à análise imediata e características físico-químicas das amostras de carvão ativado C0, C7, C15, C23 e PK 3-5.

	C0	C7	C15	C23	PK3-5
Análise Imediata dos Carvões (% em peso)					
Cinzas (bs)	25,44	28,05	28,06	28,43	7,10
Matéria Volátil (bs)	9,70	7,28	7,36	7,13	11,05
Carbono Fixo (bs)	64,86	64,67	64,58	64,44	81,85
Características Físico-Químicas dos Carvões					
Densidade (g/cm ³)	1,004	1,007	1,008	1,010	1,020
PH	8,01	8,25	10,22	9,06	9,70

bs – base seca;

Os carvões ativados de turfa não apresentaram variação significativa entre si na análise imediata. O PK 3-5 apresentou menor quantidade de cinzas e maior em carbono fixo comparado as amostras de carvão ativado de turfa.

A natureza do precursor e o processo de preparação do carvão ativado são parâmetros extremamente importantes que irão influenciar as propriedades do produto, tais como reatividade, propriedades mecânicas e também estruturais [14]. Como não se conhece o precursor e nem o processo de ativação do PK 3-5, não é possível fazer maiores comparações com os demais carvões a respeito de sua análise imediata.

A Tabela 4.4 apresenta a química superficial dos carvões C0, C7, C15, C23 e PK 3-5.

Tabela 4.4: Tabela referente à química superficial das amostras de carvão ativado.

Química superficial		C0	C7	C23	C15	PK3-5
Grupos Funcionais [mEq/g]	Fenol, Enol e carbonila	19,60	18,32	18,44	17,98	28,85
	Ác. Carboxílicos	469,86	438,52	413,28	403,07	3548,96
pH _{PCZ}		7,80	8,11	9,80	10,07	9,12

Na Tabela 4.4 verifica-se um aumento do pH_{PCZ}. O ponto de carga zero pH_{PCZ}, é o pH no qual uma molécula carregada em solução possui carga elétrica resultante nula e, portanto, não é deslocada em um campo elétrico.

A ativação na fase gasosa (ativação física) aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e carbonílicos na superfície do carvão enquanto a ativação na fase líquida (ativação química) eleva a quantidade de grupos carboxílicos [15].

A superfície do carvão possui características químicas ácidas e básicas. As ácidas associam-se às funcionalidades do oxigênio, como carboxilas, lactonas e fenóis. De outro lado, as funções como hidroxila, pirano, éter e carbonila são responsáveis pelas propriedades básicas na superfície do carvão [16].

A basicidade dos carvões ativados de turfa é aumentada pelo processo de ativação em fase gasosa e conseqüente concentração de funções responsáveis pelo caráter básico na superfície.

Os grupos ácidos presentes na superfície dos carvões ativados de turfa diminuíram com a ativação, mas essa diminuição não foi tão significativa, podendo-se considerar praticamente a mesma quantidade de ácidos carboxílicos e fenol+enol+carbonila nos carvões C0, C7, C15 e C23.

O PK 3-5 apresenta caráter básico inferior ao C15 e uma quantidade de ácidos carboxílicos bastante superior a dos carvões ativados de turfa;

Para um melhor entendimento a respeito da química superficial dos carvões ativados de turfa e sobre o carvão comercial PK 3-5, foi realizada a análise semiquantitativa por Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV dos carvões C0, C15 e PK 3-5, apresentada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Análise semiquantitativa por MEV dos carvões TB, C0, C15 e PK 3-5.

Amostra	C *	O *	Al *	Si *	S *	Ca *	Fe *	Na *	Mg *	K *
C0	65,48	19,92	2,64	4,73	2,89	2,09	1,07	0,18	0,34	0,66
C15	66,02	21,23	1,97	5,72	-	2,77	1,14	0,16	0,29	0,70
PK 3-5	68,86	27,88	0,4	0,94	-	0,88	-	-	1,04	-

* (Wt%)

Apesar da análise semiquantitativa ser somente pontual e não homogênea por amostra, é possível verificar que o carvão PK 3-5 apresenta quantidade de oxigênio superior aos carvões ativados de turfa.

4.6 Conclusões

Os resultados da preparação dos carvões ativados de turfa mostraram, através das análises da caracterização e da composição química superficial, que a ativação da turfa da região de Araranguá (SC) proporcionou mudanças significativas em suas características físicas e químicas, obtendo-se, desta forma, carvões ativados de caráter básico com grande área superficial formada basicamente por uma estrutura microporosa. Especificamente o carvão ativado de turfa C15 apresentou área superficial maior que $700 \text{ m}^2/\text{g}$ e uma distribuição do tamanho de poros por volume de carvão de 76,80% em microporos e 19,36% em mesoporos. Comparativamente, o carvão ativado comercial PK 3-5 apresentou área superficial de $660 \text{ m}^2/\text{g}$, 68,32% em microporos e 29,72% em mesoporos.

Desta forma foi possível produzir um carvão ativado de turfa com área superficial e porcentagem de microporos por volume superior comparado ao carvão ativado comercial PK 3-5.

Verificou-se que, através do estudo da estrutura física, adsorção de N_2 a 77K, e da química de superfície, é possível produzir um carvão ativado com características e especificidades desejadas.

4.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] NARSRIN, R. K.; CAMPBELL, M.; SANDI, G.; GOLAZ, J.; **Production of Micro- and Mesoporous Activated Carbon from Paper Mill Sludge**. Carbon 38, p. 1905-1915, 2000.

- [2] DASTGHEIB, S. A.; ROCKSTRAW, D. A.; **A model for the adsorption of single metal ion solutes in aqueous solution onto activated carbon produced from pecan shells**. Carbon 40, p. 1843-1851, 2002.

- [3] ARANOVICH, G.; DONOHUE, M.; **Analysis of Adsorption Isotherms: Lattice Theory Predictions, Classification of Isotherms for Gas-Solid Equilibrium, and Similarities in Gas and Liquid Adsorption Behavior**. Journal Colloid Interface Science 200, p. 273, 1998.

- [4] SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.; **Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity**. Pure Application Chemistry 57, p. 603, 1985.

- [5] WARHURST, A. M.; FOWLER, G. D.; POLLARD, S. J. T.; **Pore Structure and Adsorption Characteristics of Steam Pyrolysis Carbons from Moringa Oleifera**. Carbon 35, p. 1039, 1997.

- [6] MENDES, K. G. X.; **Estudos da Reatividade de Coques de Carvões Catarinenses através da Gaseificação com CO₂**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, p. 20-37, 1995.

- [7] **Introduction to Gas Sorption**. Quantachrome Corporation Catalogue, p. 46, 2000.

- [8] **An Introduction to BET Theory.** Quantachrome Corporation Catalogue, p. 4-6, 2000.
- [9] **MB – 15.** Associação Brasileira de Normas Técnicas-Método Brasileiro, p.208-209,1940.
- [10] OLIVEIRA, R. J. D. P.; BRUNE, A.; **Variação da Densidade Básica da Madeira e Capacidade de Regeneração Entre e Dentro de Origens de *Eucalyptus grandis*.** Revista Arvore 9, p.44, 1985.
- [11] BOEHM, H. P.; Advances in Catalysis 16, p. 198, 1966.
- [12] PIS, J. J.; CENTENO, T. A.; MAHAMUD, M.; FUERTES, A. B.; **Preparation of Active Carbons from Coal.** Fuel Processing Technology 47, p. 120, 1996.
- [13] SILVA, D. A.; BRITO, J. O.; **Pirólise de Turfa e Análise do seu Carvão.** Acta Amazônica 20, p. 285, 1990.
- [14] BÉGIN, D.; GÉRARD, A. A.; BRONIEK, E., SIEMIENIEWSKA, G. F.; MARÊCHÉ, J. F.; **Pore Structure and Reactivity of Chars obtained by Pyrolysis of Coking Coals.** Fuel 78, p.1195, 1999. p. 285, 1990.
- [15] FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M.; **Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons.** Carbon 37, p. 1383, 1999.
- [16] RAMÓN, M. V. L.; STOECKLI, F.; CASTLLA, C. M.; MARÍN, F. C.; **On the Chacaacterization of Acis and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques.** Carbon 37, p.1215–1221, 1999.

5 UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO DE TURFA NA REMOÇÃO DE FENOL EM SOLUÇÃO AQUOSA

5.1 Resumo

Neste trabalho foi analisada a capacidade de adsorção de fenol em solução aquosa nos carvões ativados de turfa C0, C7, C15, C23 e no carvão ativado comercial Norit PK 3-5. A adsorção do fenol sobre os carvões seguiu o método estático, à 298K. O equilíbrio na remoção de fenol foi expresso em termos de isothermas de adsorção. A linearização das isothermas seguiu o modelo de Freundlich. As capacidades de adsorção k foram de 76,647, 40,318, 19,271, 14,249 e 9,458 mg/g para os carvões C15, PK 3-5, C7, C23 e C0, respectivamente. Os carvões apresentaram boa capacidade de adsorção de fenol em solução aquosa. Deve-se ressaltar a grande capacidade de adsorção conferida ao carvão ativado C15, até mesmo maior que o carvão ativado PK 3-5. A eficiência da adsorção foi proporcional à área superficial, ao volume de microporos e também ao caráter básico de superfície, pois o fenol tem maior afinidade por carvões de superfícies básicas. Considerando os resultados obtidos neste trabalho, concluiu-se que os carvões ativados de turfa, em especial o C15, apresentam potencial para a remoção de fenol em solução aquosa, podendo ser utilizados no tratamento de águas naturais.

5.2 Abstract

In this work the phenol adsorption capacity of the peat activated carbons C0, C7, C15, C23 and the commercial activated carbon Norit PK 3-5 was studied. The phenol adsorption, was measured by the static method, at 298K. The equilibrium was expressed by means of adsorption isotherms. The isotherms followed Freundlich's Model. The adsorption capacity k was 76.647, 40.318, 19.271, 14.249 and 9.458 mg/g for the carbons C15, PK 3-5, C7, C23 and C0, respectively. The carbons presented good phenol adsorption capacity in solution. The adsorption capacity for carbon C15, was higher than for Norit PK 3-5. The higher adsorption was due to higher surface area and microporous volume, as well as the basic character of the samples. Considering the results stated in this work, the peat activated carbon, C15 presents a good potential for the removal of phenol from aqueous streams.

5.3 Introdução

Compostos fenólicos são freqüentemente encontrados em efluentes industriais. São considerados prejudiciais para o organismo até mesmo em baixas concentrações e tem sido classificados como poluentes que trazem risco para a saúde humana. Devido a sua toxicidade o fenol tem sido incluído pela Agência de Proteção Ambiental (EPA) na lista dos poluentes de risco. Também a União Européia (EU) classifica os compostos fenólicos como contaminantes de risco e a lei 80/778/EC chega a estabelecer uma concentração de 0,5 µg/L em água potável [1]. Devido a sua alta volatilidade em água, os fenóis conferem problemas de gosto e odor em águas potáveis mesmo a níveis de uma parte por bilhão. De acordo com o CETESB, os fenóis são um dos poluentes mais comuns em processos industriais das indústrias de papel e celulose, refinaria e petroquímica, siderurgia, têxtil e de plásticos [2].

A adsorção de compostos como fenol e p-nitrofenol em carvões ativados tem sido tema de vários estudos que foram orientados essencialmente pela influência da porosidade do carvão e dos grupos funcionais que estão presentes na superfície dos carvões ativados [3].

Dentre os usos do carvão ativado, a adsorção de fenol tem aplicação em tratamento de águas naturais, já que pode propiciar uma redução na concentração de 10 mg/L para 1 mg/L [4].

A adsorção de matéria orgânica por carvão ativado tem sido apontada como um processo econômico e eficiente na remoção e separação de constituintes indesejáveis. O grande benefício do uso do carvão ativado como filtro é seu baixo custo, sendo provavelmente o adsorvente mais amplamente utilizado na indústria [5].

Os adsorventes de carvão ativado microporoso possuem uma estrutura resistente, de grande importância nos processos de adsorção [6]. Os carvões ativados são utilizados nos processos de adsorção nas fases líquida e gasosa, devido a sua área superficial interna, resultado de processos de ativação [7].

O grau de adsorção que um carvão possui para adsorver matérias depende de um número de fatores, incluindo o processo de ativação, a distribuição de sítios/poros, e os efeitos químicos que envolvem a superfície do carvão ativado e as moléculas adsorvidas [8].

Os carvões ativados são predominantemente microporosos e mantêm estas características mesmo após a oxidação com diferentes oxidantes e tratamento térmico. Diferentes tratamentos térmicos e químicos podem ser utilizados para obter materiais com propriedades superficiais distintas. A oxidação na fase gasosa aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e carbonílicos na superfície do carvão enquanto a oxidação na fase líquida eleva a quantidade de grupos carboxílicos [9].

Carvões de natureza básica apresentam alto índice de eficiência na remoção de fenol [10].

A acidez dos materiais carbonosos pode ser alterada quando a fase líquida ou a gasosa em tratamento contiver agentes oxidantes. Grupos oxigenados terminam se fixando na superfície do adsorvente, como carboxilas, lactonas, fenóis, cetonas, quinonas, álcoois e éteres, tornando o material carbonoso mais ácido e hidrofílico, diminuindo o pH até um certo valor e aumentando a densidade superficial. Ao mesmo

tempo, os sítios de superfície básicos estão associados à acidez de Lewis, e as regiões com elétrons π diminuem com o aumento do conteúdo de oxigênio [3].

A adsorção de fenol em carvão ativado ocorre por interações dispersivas entre os elétrons π no anel aromático do adsorbato (fenol) e os elétrons π no carvão. Grupos funcionais básicos na superfície do carvão aumentam a densidade eletrônica π nas camadas de grafeno dos carvões ativados, e esta interação dispersiva entre os elétrons π - π são fortes [11].

Vários autores utilizam o método padrão de fenol em solução aquosa para determinar a eficiência dos sistemas de tratamento para despoluição de águas, em escala de laboratório.

Neste trabalho foi analisada a capacidade de adsorção de fenol em solução aquosa para os carvões ativados de turfa C0, C7, C15, C23 e o comercial Norit PK 3-5 abordado como PK 3-5.

5.4 Materiais e Método

5.4.1 Materiais

Foram utilizados na adsorção de fenol em solução aquosa os carvões ativados de turfa C0, C7, C15 e C23, previamente preparados, caracterizados e discutidos no capítulo 4.

O carvão ativado comercial Norit PK 3-5 (abordado como PK 3-5) foi utilizado como padrão de comparação na adsorção para os carvões ativados de turfa. Sua caracterização foi discutida no capítulo 4.

Foi utilizado Fenol P. A., marca Nuclear, com massa molecular relativa de 94,11u.m.a., densidade 1,07 g/cm³ a 293K, ponto de ebulição 454,9K, ponto de fusão 313,95K, odor 0,046 ppm. O fenol é solúvel em água e dissolve-se facilmente em álcool, éter, clorofórmio, graxas e óleos essenciais.

5.4.2 Método

Foi adotada uma granulometria padrão para todas as amostras de carvão ativado (malha 45, ABNT) para evitar efeitos de tamanho.

A solução padrão de fenol foi preparada em concentração de 1000 mg/L; a partir desta solução foram preparadas cinco diluições 200, 175, 150, 125 e 100 mg/L. Foram colocados 100 mL de cada uma dessas diluições em erlenmeyers contendo um grama de cada amostra pesados em balança eletrônica, modelo Mark 205A da Empresa Bel Engineering.

O pH das soluções foi ajustado em um pHmetro modelo DM 20 da empresa Digimed, com HCl ou NaOH, no valor de seus respectivos pH_{PCZ} , para a estabilização da solução.

O processo de adsorção ocorreu sob banho termostatizado com agitação (modelo 501 da Empresa Ética Equipamentos Científicos Ltda) por 24 horas, para garantir que o equilíbrio fosse atingido. As isothermas de adsorção de fenol foram determinadas à temperatura de 298K. Foram centrifugados 20 mL de cada amostra, a 100 rpm durante 30 minutos em uma centrífuga modelo 208N; da marca Fanem.

Foi utilizado um espectrofotômetro de varredura para a leitura das concentrações.

5.5 Resultados e Discussões

O equilíbrio na remoção de fenol foi expresso em termos de isothermas de adsorção. A linearização das isothermas seguiu o modelo de Freundlich. A equação do modelo de Freundlich utilizada apresenta-se abaixo:

$$q_e = kC_e^{\frac{1}{n}} \quad (5.1)$$

onde:

q_e é a quantidade de fenol adsorvida por unidade de massa de carvão;

C_e representa a concentração de fenol em equilíbrio;

k é a constante que representa a capacidade de adsorção;

n é a constante que representa a intensidade de adsorção.

Para a determinação dos parâmetros a equação 5.2 foi linearizada:

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5.2)$$

A Figura 5.1 apresenta a linearização através do modelo de Freundlich, das isotermas de adsorção dos carvões ativados C0, C7, C15, C23 e PK 3-5.

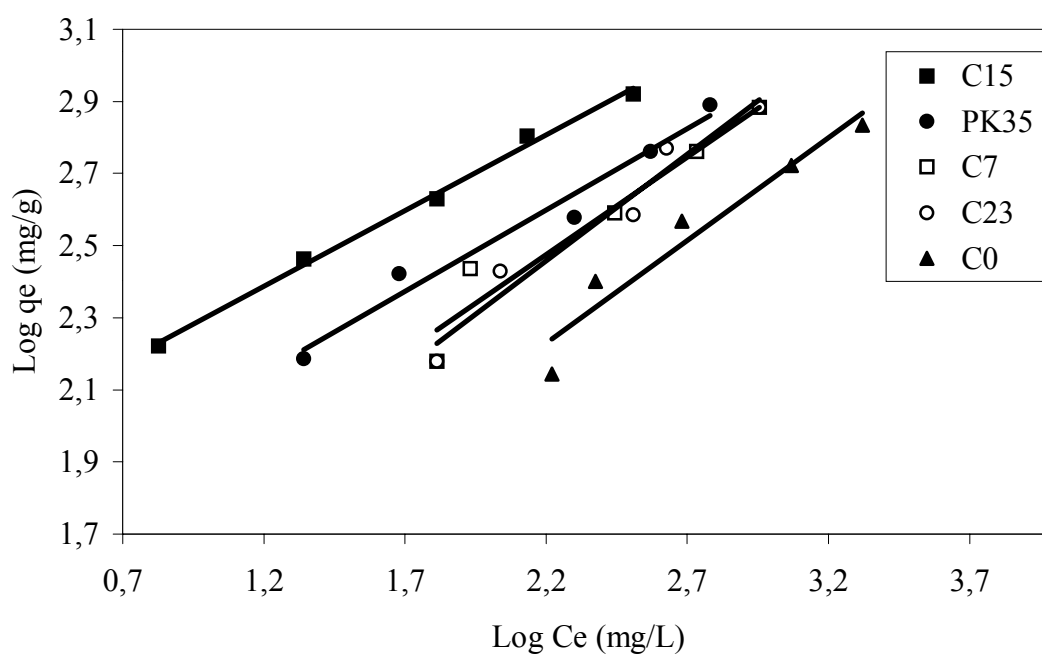


Figura 5.1: Isotermas de adsorção de fenol em solução aquosa sobre os carvões ativados C0, C7, C15, C23 e PK 3-5 linearizadas segundo o modelo de Freundlich.

Na Figura 5.1 $\log q_e$ & $\log C_e$ é linear, indicando a aplicabilidade clássica da isoterma de adsorção segundo Freundlich, para o sistema adsorbato (fenol) /adsorvente (carvão ativado).

Os parâmetros de equilíbrio do modelo de Freundlich são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Parâmetros de Equilíbrio segundo Freundlich sobre C0, C7, C15, C23 e PK 3-5.

Carvões	Equação (Freundlich linear)	Parâmetros de Freundlich		
		R^2	k	n
C0	$\log q_e = 0,9758 + 0,5700 \log(C_e)$	0,932	9,458	1,754
C23	$\log q_e = 1,1538 + 0,5926 \log(C_e)$	0,954	14,249	1,687
C7	$\log q_e = 1,2849 + 0,5409 \log(C_e)$	0,937	19,271	1,849
PK 3-5	$\log q_e = 1,6055 + 0,4511 \log(C_e)$	0,970	40,318	2,217
C15	$\log q_e = 1,8845 + 0,4192 \log(C_e)$	0,995	76,647	2,385

Altos valores de k indicam grande afinidade adsorbato (fenol)/adsorvente (carvão) e valores de n entre 1 e 10 indicam adsorção favorável. Através dos resultados apresentados na Tabela 5.1 observou-se a seguinte ordem de eficiência na remoção de fenol: C15 > PK 3-5 > C7 > C23 > C0.

A Tabela 5.2 apresenta um resumo das caracterizações físico-químicas dos carvões ativados, discutidos no capítulo 4, para explicar esta ordem de eficiência.

Tabela 5.2: Características dos carvões ativados C0, C7, C15, C23 e PK 3-5; responsáveis pela eficiência na remoção de fenol em solução aquosa.

Carvão	pH _{PCZ}	Área BET [m ² /g]	Volume de Microporos W ₀ [cm ³ /g]	Parâmetros de distribuição de tamanho de poros por área de acordo com o método BJH		
				%microporos	%mesoporos	%macroporos
C0	7,80	141,6	0,119	23,20	61,59	15,21
C23	8,11	421,9	0,239	71,10	18,73	10,17
C7	8,80	656,5	0,181	71,37	25,40	3,23
PK 3-5	9,12	659,4	0,321	68,32	29,72	1,96
C15	10,07	713,2	0,309	76,80	19,36	3,84

Para uma remoção eficiente de fenol, o adsorvente deve apresentar duas características principais: grande área superficial e química superficial de caráter básico.

Conforme mencionado anteriormente, o caráter básico dos carvões ativados de turfa C0, C7, C15 e C23 decorre da ativação gasosa com vapor d'água, que aumenta consideravelmente a concentração de grupos hidroxílicos e carbonílicos na superfície do carvão. Até onde se sabe, a adsorção de compostos fenólicos em carvões ativados implica na formação de complexos doadores-receptores de elétrons, nos quais os grupos de oxigênio na superfície básica atuam como doadores e os adsorbatos aromáticos atuam como receptores [12].

Os ensaios foram realizados no pH_{PCZ} de cada carvão para que não houvesse dispersão repulsiva. Acima do pK_A do fenol ($\text{pK}_\text{A}=10$), ocorre uma dissociação do H^+ do anel aromático, como o pH_{PCZ} do C15 é 10,07 ocorreu a dissociação do fenol, mas não afetou a adsorção, pois como se sabe a adsorção acontece no anel aromático.

Pode-se observar que, as remoções mais eficientes de fenol ocorreram nos casos em que área superficial, volume de microporos e basicidade eram grandes, sendo estas propriedades dependentes do grau de ativação conferido ao carvão. Deve-se notar que apesar do carvão C7 apresentar basicidade ligeiramente maior comparada ao carvão C23, sua capacidade de remoção foi menor devido ao fato de sua área superficial ser significativamente menor à deste carvão.

5.6 Conclusões

Os carvões ativados de turfa C0, C7, C15, C23 e o comercial PK 3-5 apresentaram boa capacidade de adsorção de fenol em solução aquosa. Deve-se ressaltar a grande capacidade de adsorção conferida ao carvão ativado de turfa C15, até mesmo maior que o carvão ativado PK 3-5. A eficiência de adsorção foi proporcional a área superficial, o volume de microporos e também ao caráter básico de superfície, pois o fenol tem maior afinidade por carvões com superfícies básicas.

Os resultados foram bem ajustados pela isoterma de Freundlich.

Considerando os resultados obtidos neste trabalho, conclui-se que os carvões ativados de turfa, especialmente o C15, apresentam potencial para a remoção de fenol em solução aquosa, podendo ser utilizados no tratamento de águas naturais.

5.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CALACE, N.; NARDI, E.; PETRONIO, B. M.; PIETROLETTI, M.; **Adsorption of Phenols by Papermill Sludge**. Environmental Pollution 118, p. 315, 2002.
- [2] THOMAS, N. A.; **Assessment of Fish Flesh Tainting Substances**. In. Biological Methods for the Assessment of Water Quality, p. 178-193, 1973.
- [3] CASTILLA, C. M.; RAMÓN, M. V. L.; MARÍN, F. C.; **Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation**. Carbon 36, p.1998, 2000.
- [4] REINOSO, F. R.; SÁBIO, M. M.; **Textural and Chemical Characterization of Microporous Carbons**. Advances in Colloid and Interface Science 76, p. 271–294, 1998.
- [5] JOSÉ, H. J. & MOREIRA, R. F. P. M.; **Preparação de Carvão Ativado a partir de Carvão Mineral**. XIII Congresso Chileno de Ingenieria Química, Anais do ELAIQ, 1998.
- [6] CHOMA, J, & JARONIEC, M.; **Adsorption of Organic Compounds from Aqueous Solutions on Activated Carbons**. Water Science Technology 24, p. 269-276, 1981.
- [7] JANKOSKA, H., SWIATKOWSKI, A. & CHOMA, J.; **Active carbon**. Ellis Hardwood, Chichester, UK, 1991.
- [8] KRUPA, N E. & CANNON, F. S.; **Granular Activated Carbon – GAC: Pore Structure versus Dye Adsorption**. Journal AWWA 57, p. 94-108, 1996.

- [9] FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFÃO, J. J. M.; **Modification of the Surface Chemistry on Activated Carbons.** Carbon 37, p. 1383, 1999.
- [10] RENGARAJ, S., MOON, S., SIVABALAN, R., ARABINDOO, B., MARUGESAN, V.; **Removal of Phenol from Aqueous Solution and Resin Manufacturing Industry Wastewater Using an Agricultural Waste: Rubber Seed Coat.** Journal of Hazardous Materials 89, p. 190, 2002.
- [11] RADOVIC, L. R.; SILVA, I.; UME, J. I.; MENÉNDEZ, J. A.; LÉON Y LÉON, C. A.; SCARONI, A. W.; Carbon 35, p. 1339, 1997.
- [12] CASTILLA, C. M.; ULTRILLA, J. R.; RÁMON, M. V. L., MÁRIN, F. C.; **Adsorption of Some Substituted Phenols on Activated Carbons from a Bituminous Coal. An Introduction to BET Theory.** Carbon 33, p. 845-851, 2001.

6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO E ANÁLISE DE RUPTURA PARA A ADSORÇÃO DE NO EM CARVÃO ATIVADO

6.1 Resumo

O objetivo deste estudo foi utilizar os carvões C0 e C15 como adsorventes de NO_x em leito fixo e demonstrar sua eficiência na adsorção de NO na ausência de oxigênio. O carvão ativado comercial Norit PK 3-5 (PK 3-5) foi utilizado com o propósito de comparação. A adsorção e o comportamento cinético do NO nos carvões de turfa C0 e C15 e no comercial PK 3-5 foram investigados utilizando o método de curvas de ruptura. O equilíbrio de adsorção de NO pode ser descrito de acordo com um modelo linear. Os ensaios foram realizados nas temperaturas 318, 338 e 358K. A capacidade de adsorção *K* à temperatura de 318K resultou em 0,0226, 0,0106 e 0,0021 L/g para os carvões PK 3-5, C15 e C0 respectivamente. Devido ao fato do carvão C0 não ser ativado, apresentou menor eficiência na remoção de NO, pois sua área superficial e volume de microporos são consideravelmente menores comparando com os carvões C15 e PK 3-5. Estes apresentaram propriedades texturais semelhantes, sendo que o carvão ativado comercial PK 3-5 apresentou maior concentração de grupos oxigenados em sua superfície, devido à maior adsorção de NO.

6.2 Abstract

C0 and C15 carbons were tested for NO_x removal in a fixed bed in the absence of oxygen. The Norit PK 3-5 commercial activated carbon (PK 3-5) was used for purposes of comparison. The adsorptive and kinetic behavior patterns of peat carbons C0 e C15 and the commercial carbon PK 3-5 were investigated using the breakthrough curve method. The equilibrium adsorption of NO could be described with a linear model. The experiments were performed at 318, 338 and 358K. The resulting adsorption capacity(*K*) was 0.0226, 0.0106 and 0.0021 L/g for carbons PK 3-5, C15 and C0, respectively. Because carbon was not activated, it was ineffective to remove NO, since its surface area and microporous volume were much smaller compared with the C15 and PK 3-5 carbons. These carbons presented similar textural properties, but the PK 3-5 presented larger concentrations of oxygenated groups in its surface, enhancing the NO adsorption.

6.3 Introdução

A redução das emissões de óxidos de nitrogênio NO_x se tornou um assunto global de preocupação crescente, pois estas substâncias são responsáveis pela chuva ácida e *smog* fotoquímico [1]. Eles são emitidos na atmosfera por sistemas de combustão, estacionários e móveis. O NO liberado principalmente a partir da combustão de combustíveis fósseis [2].

Vários tipos de adsorventes e reatores têm sido desenvolvidos para a adsorção de NO_x . Porém, se o processo não é projetado adequadamente, pode ser inviável [3]. Uma solução efetiva para este problema é utilizar um adsorvente de carvão para adsorver NO_x proveniente de gás de chaminé, liberando em seguida N_2 por dessorção redutiva. Uma vantagem importante dos materiais carbonáceos em contraste com outros adsorventes é a eficiência na remoção de NO_x em presença de O_2 e vapor de água [4].

A adsorção de NO_x em carvões ativados foi relatada por vários autores [2, 3, 5, 7].

A capacidade de adsorção de NO sobre carvões ativados não está diretamente relacionada com a área superficial BET nem com o volume de poros [5]. A adsorção é independente do fato do NO_x ser NO, NO_2 ou uma mistura, sendo as capacidades de adsorção da ordem de 0.15 g de NO_x /g de carvão (se oxigênio está presente como um co-reagente). A capacidade de adsorção também independe do tipo de carvão ativado utilizado [6]. Na presença de oxigênio, O NO é cataliticamente oxidado a NO_2 na superfície do carvão [7], enquanto na ausência de oxigênio a temperatura ambiente, pouco NO seria adsorvido [8]. Nesta situação, porém (Yang et al) pensam que o NO é adsorvido reversivelmente na superfície do carvão formando um complexo que é

dessorvido a temperaturas ligeiramente acima da ambiente. A temperaturas mais altas, a dessorção destes complexos produz N_2 e CO_2 [4].



Pela equação 6.1, o NO é adsorvido em sítios ativos livres, o $C_f()$ promove o complexo contendo oxigênio e nitrogênio. Na equação 6.2, o CO é liberado, provavelmente devido a um aumento de temperatura. A equação 6.3 descreve a interação entre o nitrogênio na superfície do carvão e o NO [9].

O objetivo deste estudo foi utilizar os carvões C0 e C15 como adsorventes de NO_x em leito fixo, demonstrando sua eficiência na adsorção de NO na ausência de oxigênio. O carvão ativado comercial Norit PK 3-5 foi utilizado para propósitos de comparação.

O equilíbrio na capacidade q^* pode ser determinado através de curva experimental de ruptura como segue:

$$t^* = \frac{L}{V} \left[1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{q^*}{C_o} \right] = \int_0^\infty \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \quad (6.4)$$

onde:

t^* = tempo estequiométrico [s];

L = comprimento da coluna [cm];

V = volume da coluna [cm³];

ε = porosidade do leito;

C = concentração na fase gasosa no tempo t^* na saída da coluna;

C_e = Concentração de entrada na fase gasosa;

q_0 = concentração na fase sólida em equilíbrio com C_0 na fase gasosa.

6.4 Materiais e Método

6.4.1 Materiais

Foram utilizados na remoção de NO os carvões de turfa C0 (sem ativação, somente pirolisado) e C15 (ativação com vapor d'água com 15% de conversão) previamente preparados.

O carvão ativado comercial Norit PK 3-5 (abordado como PK 3-5) foi utilizado como padrão de comparação para os carvões ativados de turfa.

6.4.2 Método

Os carvões ativados foram selecionados quanto a granulometria em partículas de 2 à 5mm. Em coluna de adsorção (0,28 cm de diâmetro por 52 cm de comprimento), os carvões foram previamente tratados com fluxo de 30 mL/minuto de He (padrão White Martins) a temperatura constante de 383K por 1 hora, para a dessorção do ar e outros gases adsorvidos no sólido. A mistura de adsorção gasosa (NO/He) foi passada então pelo leito de carvão a um fluxo de 30 mL/min durante 30 minutos. As concentrações de NO na entrada eram de 0.5% e 5% diluído em hélio (padrão White Martins). A coluna foi inserida em um forno a temperatura constante. A concentração do NO na saída da coluna foi medida por um detector de condutividade térmico instalado à jusante. Após à saturação(a testada pela invariância da composição do efluente), a mistura NO/He foi

substituído, por hélio puro para medir a curva de dessorção sob as mesmas condições de vazão e temperatura. A Figura 6.1 mostra a aparelhagem experimental.

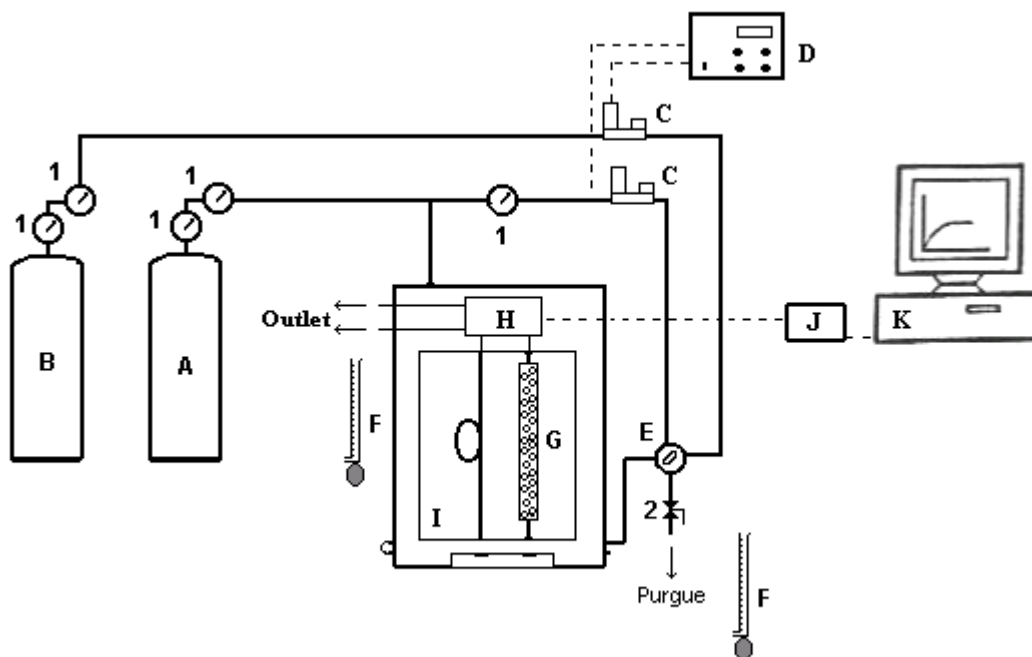


Figura 6.1: Esquema do aparato experimental para as medidas das curvas de Ruptura: (A) Cilindro de gás Hélio; (B) Cilindro de gás NO; (C) Controlador de fluxo mássico (MFC); (D) Unidade controladora do MFC; (E) Válvula de 4 vias; (F) Bolhômetro; (G) Coluna com adsorvente; (H) TCD; (I) Forno do cromatógrafo; (J) Placa de aquisição do TCD; (K) Computador; (1) Manômetro de Bourdon; (2) Válvula.

6.5 Resultados e Discussões

6.5.1 Análise das Características Físico-Químicas

A área específica e o volume de poros influenciaram fortemente a capacidade de adsorção dos carvões. Estes são estudados utilizando as isotermas de adsorção de nitrogênio à 77K conforme apresentado na Figura 6.2.

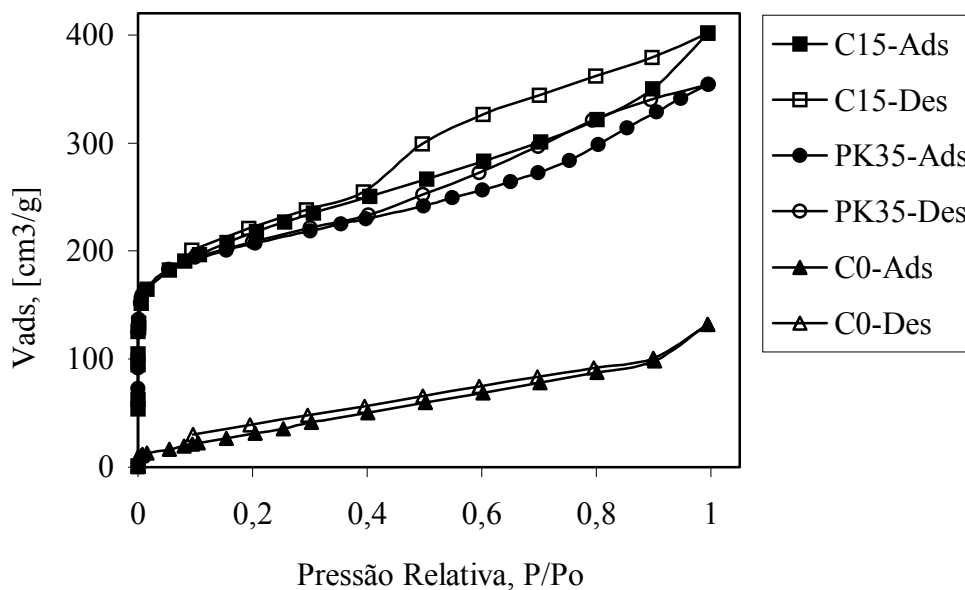


Figura 6.2: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio à 77K para os carvões C15, PK 3-5 e C0.

PK 3-5 e C15 mostraram histerese com comportamento típico de poros do tipo fenda. Nas pressões relativas abaixo de 0,2 o PK 3-5 e o C15 apresentam isothermas de adsorção de N_2 quase idênticas. Essa região corresponde ao preenchimento de microporos e o comportamento observado indica que o volume de microporos destes carvões é aproximadamente igual. Este resultado é confirmado através do tratamento dos dados experimentais segundo a Teoria de preenchimento de microporos de Dubinin-Raduskevich (DR). Os plots DR são mostrados na Figura 6.3.

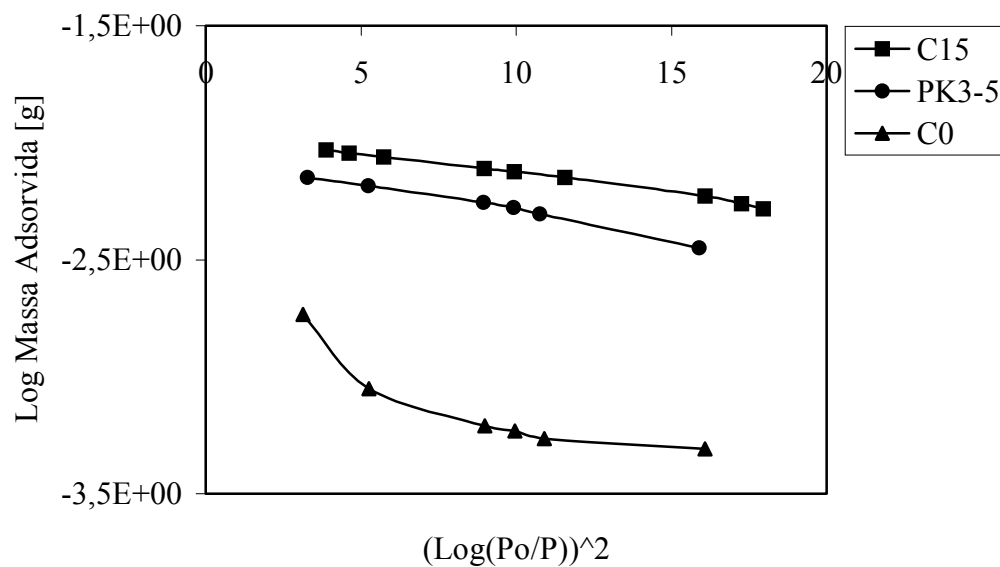


Figura 6.3: Volume de Microporos pelo método DR para os carvões C15, PK 3-5 e C0.

Os plotes DR dos carvões PK 3-5 e C15 são típicos de carvões microporosos com estreita faixa de microporos, enquanto o carvão C0 mostra um desvio característico de $n < 2$ que é freqüentemente observado em carvões não ativados.

A distribuição no tamanho de poros para os carvões é observada nas Figuras 6.4 e 6.5.

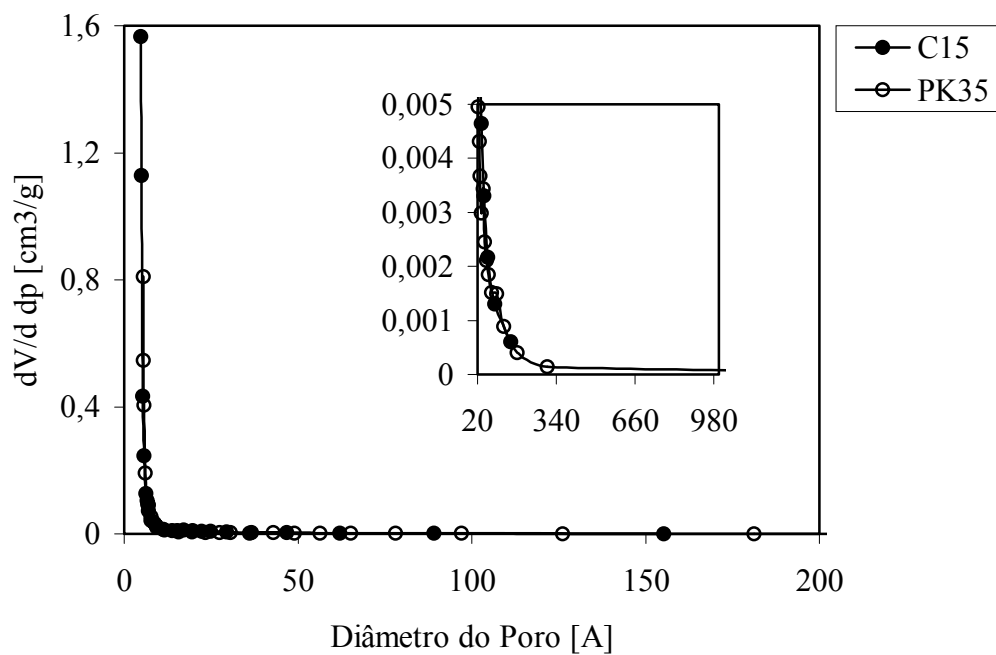


Figura 6.4: Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para os carvões ativados C15 e PK 3-5.

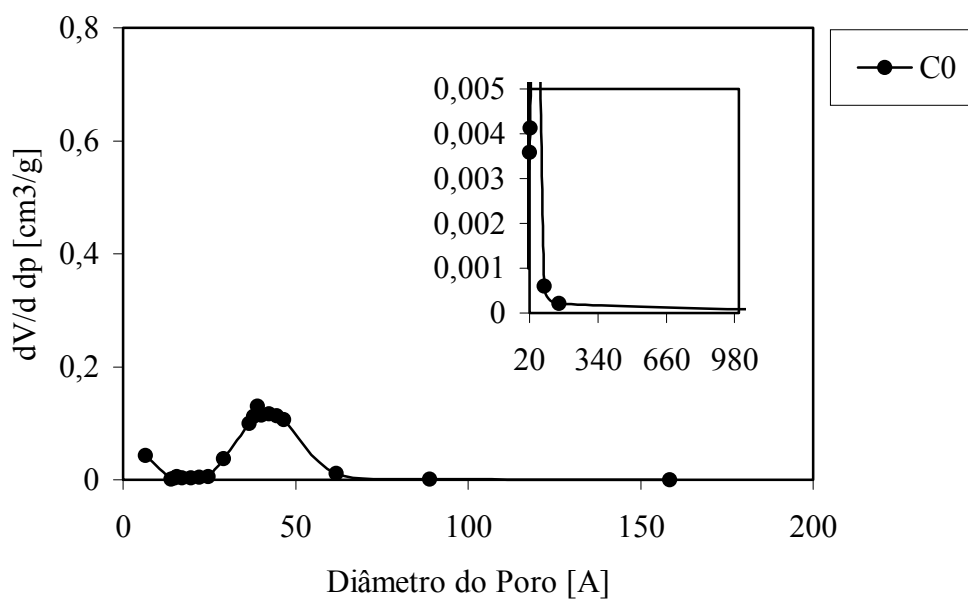


Figura 6.5: Distribuição do tamanho de poros pelo método BJH para o carvão C0.

A Figura 6.4 mostra a distribuição microporosa dos carvões C15 e PK 3-5, que é bastante semelhante. Na Figura 6.5 o carvão C0, apresenta uma distribuição mais larga no tamanho de poros, pois a maior parte de sua estrutura é constituída por mesoporos.

A Tabela 6.1 apresenta um resumo das propriedades físico-químicas dos carvões C15, PK 3-5 e C0.

Tabela 6.1: Caracterização físico-química dos carvões ativados C15, PK 3-5 e C0.

		PK3-5	C0	C15
pH_{PCZ}		9.12	7.80	10,02
Análise imediata, %	Carbono Fixo	81,85	64,86	64,58
	Matéria Volátil	11,05	9,70	7,36
	Cinzas	7.10	25,44	28,06
Grupos Funcionais oxigenados ácidos, mEq/g	Ácidos Carboxílicos	3548.96	469,86	403,07
	Fenol,enol, Carbonila	28.85	19,60	17,98
Área superficial BET, m²/g		659.4	318.8	713,2
Parâmetros de Dubinin-Raduskevich	W ₀ , cm ³ /g	0.309	0,119	0,321
	E (kJ/mol)	11.39	10,01	12,74
	Lm, nm	2.28	2,59	2,04
Distribuição do tamanho de poros, %	Micro	68.32	23,20	76,80
	Meso	29.72	61,59	19,36
	Macro	1,96	15,21	3,84

Através da Tabela 6.1 observa-se que os carvões ativados PK 3-5 e C15 apresentam características texturais semelhantes como já foi visto anteriormente, sendo que o C15 apresentou área superficial e volume de microporos pouco maiores que do PK 3-5. O C0 apresenta menor área superficial e volume de microporos comparado aos demais por ser um carvão não ativado. O PK 3-5 apresenta um teor de cinzas bem menor e de carbono fixo um tanto maior comparado aos carvões de turfa devido ao precursor.

Todos os carvões apresentam caráter básico, o PK 3-5 mostra maior concentração de grupos ácidos. Para entender melhor a química superficial destes carvões foi realizada as análises semiquantitativa e microscopia eletrônica de varredura (MEV), para os carvões C0, C15 e PK 3-5 conforme mostra a Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Análise semiquantitativa por MEV dos carvões TB, C0, C15 e PK 3-5.

Amostra	C *	O *	Al *	Si *	S *	Ca *	Fe *	Na *	Mg *	K *
C0	65,48	19,92	2,64	4,73	2,89	2,09	1,07	0,18	0,34	0,66
C15	66,02	21,23	1,97	5,72	-	2,77	1,14	0,16	0,29	0,70
PK 3-5	68,86	27,88	0,4	0,94	-	0,88	-	-	1,04	-

* (Wt%)

Apesar da análise semiquantitativa ser somente pontual e não homogênea por amostra, é possível verificar que o carvão PK 3-5 apresenta quantidade de oxigênio superior aos carvões ativados de turfa. A quantidade de Ca apresentada no C15 não deve ser considerada já que é muito alta em comparação ao C0 e suas características de química superficial são praticamente iguais.

6.5.2 Análise das Curvas de Ruptura

As Figuras 6.6, 6.7 e 6.8 mostram as curvas de ruptura, na concentração inicial de 5% de NO, para os carvões C0, C15 e PK 3-5 respectivamente.

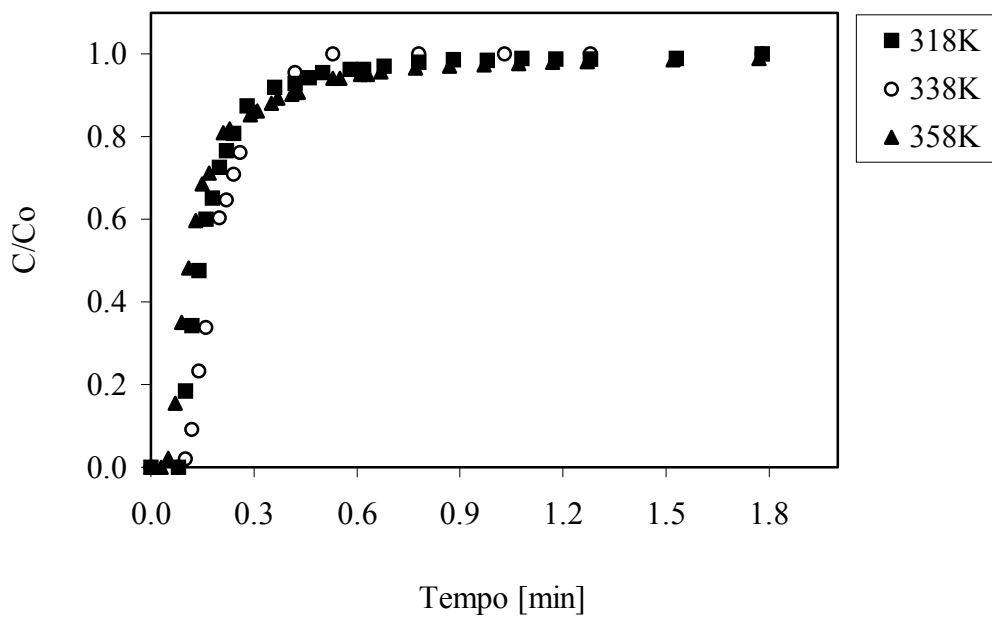


Figura 6.6: Curvas de ruptura para o carvão C0.

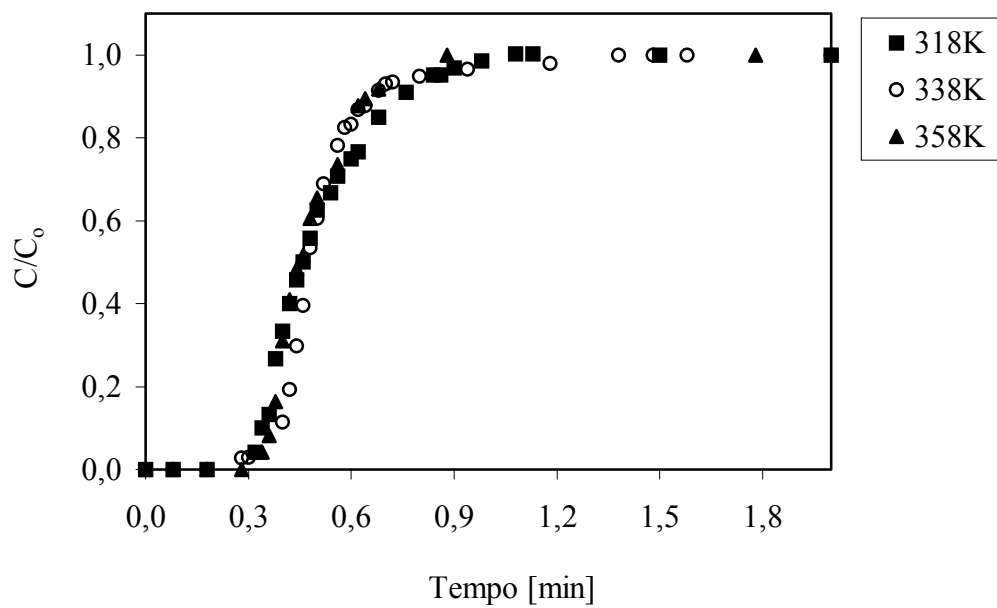


Figura 6.7: Curvas de ruptura para o carvão ativado C15.

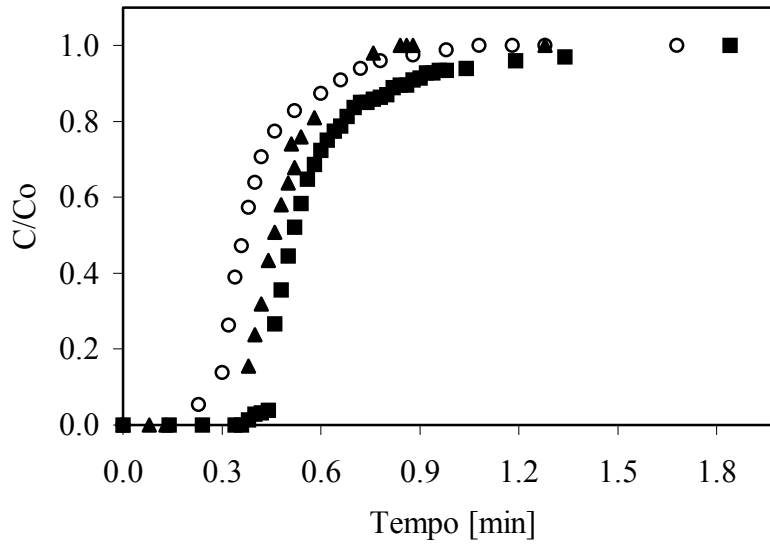


Figura 6.8: Curvas de ruptura para o carvão ativado PK 3-5.

Através das curvas de ruptura das Figuras 6.6 a 6.8 e da equação 6.1, foram obtidas as curvas de equilíbrio de adsorção. Estas foram ajustadas através do método Linear. A equação do modelo Linear utilizada apresenta-se abaixo:

$$q_e = KC_e + a_0 \quad (6.5)$$

onde:

q_e = quantidade do NO adsorvido por unidade de massa de carvão;

C_e = concentração do NO em equilíbrio;

$$K = \frac{n \sum C_e q_e - \sum C_e \sum q_e}{n \sum C_e^2 - (\sum C_e)^2}, \text{ constante referente à capacidade de adsorção;} \quad (6.6)$$

$$a_0 = \frac{\sum C_e^2 \sum q_e - \sum C_e \sum C_e q_e}{n \sum C_e^2 - (\sum C_e)^2}, \text{ concentração inicial do NO sob o carvão} \quad (6.7)$$

n = o número de pares ordenados $q_e C_e$.

A Figura 6.9 mostra as curvas de equilíbrio ajustadas pelo método Linear para os carvões PK 3-5, C15 e C0.

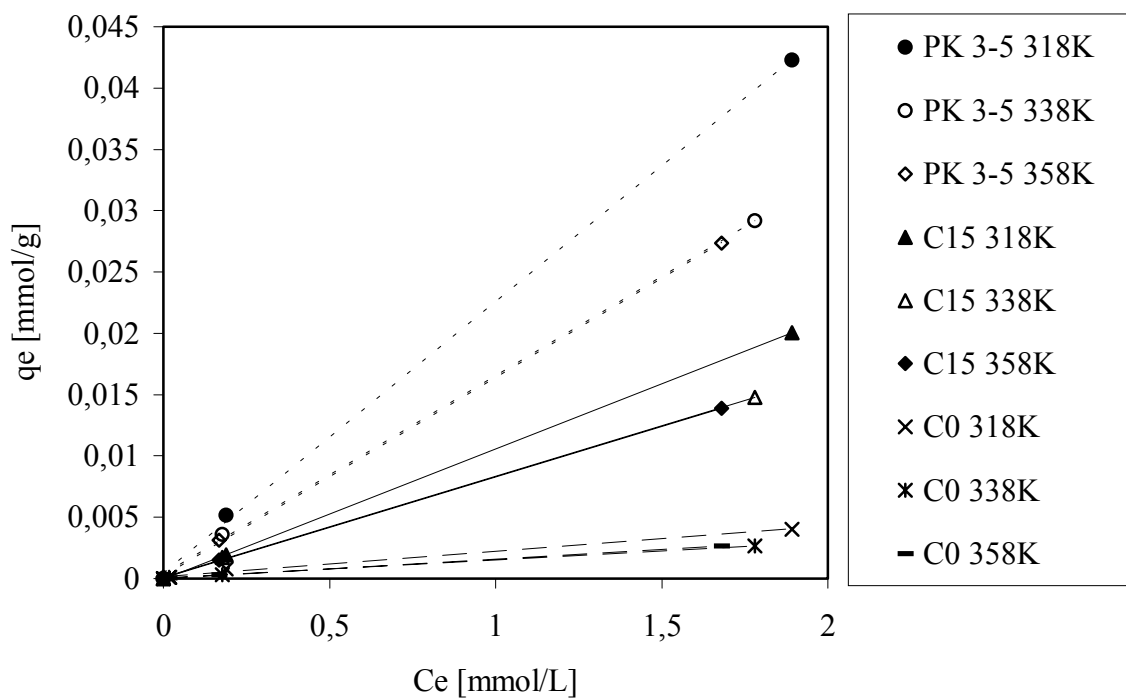


Figura 6.9: Curvas de equilíbrio ajustadas pelo método Linear para os carvões PK 3-5, C15 e C0.

A Tabela 6.3 apresenta os parâmetros de equilíbrio segundo o modelo Linear. A constante a_0 foi desconsiderada por apresentar valor não significativo.

Tabela 6.3: Parâmetros de equilíbrio segundo o modelo Linear para os carvões ativados C0, C15 e PK 3-5.

	PK 3-5			C15			C0		
Temp.[K]	318	338	358	318	338	358	318	338	358
K_{eq} [10^2 L/g]	0,21	0,16	0,15	1,06	0,84	0,83	2,24	1,64	1,63
ΔH [KJ/mo]	8,1 \pm 2,5			5,9 \pm 2,8			7,7 \pm 3,3		

Observou-se que o carvão C0 apresentou menor capacidade de adsorção de NO do que os demais carvões. Este resultado foi conseqüente de sua menor área superficial BET e menor volume de microporos como discutido previamente. Os carvões C15 e PK 3-5 apresentaram maior capacidade de adsorção que C0, sendo este comportamento conseqüência da alta área superficial e volume de microporos. O PK 3-5 foi o carvão com maior eficiência na adsorção de NO, praticamente o dobro, pois apresentou maior concentração de grupos oxigenados, como discutido anteriormente.

A presença de oxigênio na superfície dos carvões aumenta a adsorção de NO_x [10].

6.6 Conclusões

Os carvões C0, C15 e PK 3-5 adsorveram NO. Devido ao fato do carvão C0 não ser ativado, este apresentou menor eficiência na remoção de NO, pois sua área superficial e volume de microporos são consideravelmente menores comparando com os carvões C15 e PK 3-5 que são ativados.

O Norit PK 3-5 e o C15 apresentaram propriedades texturais semelhantes, sendo que o carvão ativado comercial PK 3-5 apresentou maior concentração de grupos oxigenados em sua superfície, o que aumentou a adsorção de NO. Ao que parece, o fator responsável pela maior eficiência do PK 3-5 na adsorção de NO foram os grupos oxigenados existentes em sua superfície.

6.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] YANG, J.; SANCHEZ-CORTEZON, E.; PFÄNDER, N.; WILD, U.; MESTL, G.; FIND, J.; SCHLÖG, R.; **Reaction of NO with Carbonaceous Materials: III. Influence of the Structure of the Materials.** Carbon 38, p. 2029-2039, 2000.
- [2] SHIRAHAMA, N.; MOON, S. H.; ENJOJI, T.; KAWANO, S.; KORAI, Y.; TANOURA, M.; MOCHIDA, I.; **Mechanistic Study on Adsorption and Reduction of NO₂ Over Activated Fibers.** Carbon in press, 2002.
- [3] LEE, Y. W.; CHOI, D. K.; PARK, J. W.; **Performance of Fixed-Bed KOH Impregnated Activated Carbon Adsorber for NO and NO₂ Removal in the Presence of Oxygen.** Carbon 40, p. 1409-1417, 2002.
- [4] YANG, J.; MESTL, G.; HEREIN, D.; SCHLÖG, R.; FIND, J.; **Reaction of NO with Carbonaceous Materials 1. Reaction and Adsorption of NO on Ashless Carbon Black.** Carbon 38, p. 715-727, 2000.
- [5] NEATHERY, J. K.; RUBEL, A. M.; STENCEL, J. M.; **Uptake of NO_x by Activated Carbons: Bench-Scale and Pilot-Plant Testing.** Carbon 35, p. 1321-1327, 1997.
- [6] RUBEL, A.M. et al.; **The Influence of Activated Carbon Type on NO_x Adsorption Capacity.** ACS Symposium Series 587, p. 208-216, 1995.
- [7] KONG, Y.; CHA, C. Y.; **NO_x Adsorption on Char in Presence of Oxygen and Moisture.** Carbon 34, p. 1027-1033, 1996.
- [8] KANEKO, K.; IMAI, J.; **Reduction of NO_x Adsorbed on Char.** Carbon 2, p. 954, 1989.

- [9] CHAMBRION, P., ORIKASA, H., SUZUKI, T., KYOTANI, T., TOMIKA, A.; **A Study of the C-NO Reaction by Using Isotopically Labeled C and NO.** Fuel 76, p. 498, 1997.
- [10] RUTHVEN, D.M.; **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** Wiley, New York, p. 55-58, 1984.

7 Conclusões Gerais

- A turfa da região de Araranguá (SC) pode ser utilizada como precursor na preparação de carvão ativado, pois apesar de apresentar alto teor de cinzas foram obtidos carvões ativados comparáveis aos de padrões internacionais.
- Os carvões ativados de turfa apresentaram uma distribuição do tamanho de poros praticamente microporosa, propriedade que favorece sua utilização como adsorvente.
- O processo de ativação utilizado promoveu o aumento da área superficial e volume de microporos, até o grau de conversão de 15%, acima deste, GC de 23%, houve obstrução dos microporos, conseqüentemente o volume e a área superficial foram menores.
- Mais precisamente o carvão ativado C15 apresentou estrutura textural semelhante ao carvão ativado comercial Norit PK 3-5, sendo que sua área superficial e volume de microporos foram pouco superiores.
- Os carvões ativados de turfa podem ser utilizados como adsorventes na remoção de fenol em solução aquosa; pois apresentaram boa capacidade de adsorção. Em especial o carvão ativado C15, pois apresentou capacidade de adsorção superior ao carvão comercial Norit PK 3-5. Isto devido a maior área superficial e volume de microporos, e principalmente a maior basicidade de sua superfície.

- Os carvões C0, C15 e Norit PK 3-5 adsorveram NO. Devido ao fato do carvão C0 não ser ativado, este apresentou menor eficiência na remoção de NO, pois sua área superficial e volume de microporos são consideravelmente menores comparando com os carvões C15 e PK 3-5 que são ativados.
- Comparado ao carvão ativado comercial Norit PK 3-5, o carvão ativado de turfa C15 apresentou caráter mais básico e concentração inferior de grupos oxigenados em sua superfície. O fenol apresenta afinidade com carvões de superfície básica, logo o C15 mostrou-se mais eficiente. Em relação ao NO, o Norit PK 3-5 obteve maior eficiência, pois a presença de oxigênio na superfície dos carvões aumenta a adsorção de NO.
- Pode-se dizer que o objetivo do trabalho foi atingido, pois foi obtido carvão ativado a partir de turfa, com características textural e química, comparáveis a carvões ativados de padrões internacionais e também mostraram-se eficientes para a adsorção dos poluentes fenol em solução aquosa e NO.

8 Sugestões

- Utilizar os carvões ativados de turfa, como adsorventes para a remoção de outros compostos, que tenham, principalmente, afinidade em superfície básica.
- Sabendo que a turfa da região de Araranguá-SC, tem grande potencial como precursor na preparação de carvão ativado, produzi-los utilizando outros processos e assim obter-se carvões com diferentes características, o que poderá ampliar suas aplicações.
- Sabendo que as águas dos rios da região oeste de Santa Catarina, apresentam elevados índices de fenol, testar estes carvões ativados de turfa para sua remoção.